ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

Etude n°3

CONDITIONS DE PRELEVEMENT DES PARTICULES EN VUE DE L'ANALYSE DES METAUX

Antoine ROBACHE, François MATHE, Jean-Claude GALLOO
avec la collaboration technique de
Benoît HERBIN et Bruno MALET
Décembre 2000

SOMMAIRE

RESUME de l'étude n°3 du rapport d'activités 2000 de l'EMD

Etude suivie par : Antoine ROBACHE, François MATHE
☎ 03 27 71 26 24 ou 26 10

CONDITIONS DE PRELEVEMENT DES PARTICULES EN VUE DE L'ANALYSE DES METAUX

En 1999, l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie a initié une phase pilote de mesure des métaux lourds en vue d'anticiper les besoins liés à une future directive européenne sur les métaux As, Cd et Ni dans les particules atmosphériques. Ce rapport présente les résultats et les enseignements de divers travaux entrepris dans ce cadre.

Il se divise en trois parties :

- une présentation des techniques et des méthodes employées pour le prélèvement et l'analyse des métaux As, Cd, Ni et Pb. L'expérience de la phase pilote permet d'ébaucher des choix métrologiques. Nous conseillons de réaliser les prélèvements par LVS sur des filtres en PTFE ou en fibre de quartz, suivant la durée du prélèvement. Les méthodes d'analyse les plus adaptées, actuellement, sont les méthodes par voie humide, c'est à dire, l'analyse des métaux après une mise en solution,

- la présentation des résultats des campagnes de mesure réalisées par les cinq réseaux de surveillance de la qualité de l'air impliqués dans la phase pilote (Airfobep, Airmaraix, Air Normand, Airparif, Aspa). Les concentrations moyennes mesurées en divers sites français sont présentées. Pour certains site, une étude statistique a été réalisée pour voir s'il était possible d'estimer, de manière fiable, une moyenne annuelle à partir d'une surveillance discontinue (un jour sur deux, par exemple). Une stratégie de prélèvement discontinue semble applicable sur les sites urbains, mais pas sur les sites à proximité des gros émetteurs de métaux,

- une fiche synthétique de recommandations. Cette fiche a pour but de guider les réseaux de surveillance de la qualité de l'air souhaitant réaliser des mesures de métaux. Elle couvre aussi bien les problèmes liés au prélèvement, que ceux liés au choix d'un laboratoire d'analyse.

CONDITIONS DE PRELEVEMENT DES PARTICULES EN VUE DE L'ANALYSE DES METAUX

Dans le cadre d'une modification de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne prévoit la surveillance de nouveaux polluants. Une directive est en cours d'élaboration et rendra obligatoire la mesure des métaux As, Cd et Ni dans les particules en suspension dans l'air ambiant.
Le Position Paper relatif à cette directive est achevé. Il propose des seuils de concentration à ne pas dépasser ou valeur limites. Ces valeurs limites sont sous la forme d'une moyenne annuelle maximale : entre 4 et 13 ng/m^3 pour As, 5 ng/m^3 pour Cd et entre 10 et 50 ng/m^3 pour Ni.
Dans le but de veiller au respect de ces valeurs, un groupe de travail européen a été formé pour rédiger une norme décrivant une méthode de référence pour la mesure de ces métaux. Cette norme inclut la mesure du plomb. La surveillance des métaux dans les particules devra être réalisée à l'aide de cette méthode ou d'une méthode dont l'équivalence a été démontrée.
Afin d'initier la mesure des métaux lourds en France, l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie a mis en place, en 1999, une phase pilote dont les objectifs sont de :

- connaître les teneurs en métaux sur des sites urbains et sur des sites de proximité industrielle,
- réaliser des choix métrologiques (méthodes de prélèvement et d'analyse) répondant aux exigences réglementaires européennes et assurant une bonne qualité des mesures.

Les enseignements de cette phase pilote sont présentés dans ce rapport en trois points :

- méthodes de prélèvement et d'analyse,
- concentrations mesurées sur différents sites en France,
- fiche résumée de recommandations pour la mesure des métaux lourds.

1 PRELEVEMENT ET ANALYSE

1.1 Procédure de prélèvement

Les préleveurs utilisés lors de la phase pilote sont :

- le préleveur à faible débit (LVS) Partisol Plus modèle 2025, de la marque Rupprecht et Pataschnick
- le préleveur à grand débit (HVS) DA80, de la marque Digitel.

Ces deux préleveurs sont conformes aux prescriptions de la norme EN 12341 et répondent, par conséquent, aux critères fixés pour la surveillance des métaux lourds.
Des recommandations concernant la configuration et l'utilisation de ces préleveurs se trouvent dans les annexes 1 à 3.

Le tableau 1 présente les avantages et les inconvénients liés à l'utilisation de préleveurs de type LVS et de type HVS.

Tableau 1 : Comparaison des préleveurs de type LVS et HVS

Préleveur	Avantages	Inconvénients
LVS	Taille des filtres. Nombreux médias filtrant utilisables.	Masse de particules collectées plus faible que pour le HVS.
HVS	Masse importante de particules collectées.	Taille des filtres (difficultés de transport, de stockage et d'analyse). Nombre réduit de médias filtrant utilisables (risques de colmatage).

Le principal avantage des HVS est le prélèvement de quantités importantes de particules sur des filtres de grand diamètre (150 mm). Deux stratégies d'analyse peuvent être adoptées :

- découper le filtre en plusieurs morceaux à l'aide d'un outil spécial (emporte pièce en céramique, ciseaux non métalliques). Cette manipulation permet d'obtenir plusieurs échantillons. Il est ainsi possible d'effectuer plusieurs analyses sur un même filtre. Cette pratique risque cependant d'altérer l'échantillon. Il faut, de plus montrer l'homogénéité du dépôt.
- analyser le filtre dans son intégralité. Cette stratégie permet d'analyser une quantité de matière 30 fois supérieure à celle prélevée par un LVS pour le même temps de prélèvement. Par contre, elle nécessite de minéraliser des particules sur un filtre de grande taille. Cette tâche est peu aisée.

Que l'une ou l'autre de ces solutions soit retenue, le transport et le stockage de grands filtres sont délicats.

Le préleveur de type LVS collecte une quantité de matière moins importante que le préleveur de type HVS. Pour un même média filtrant et un même temps de prélèvement, la limite de détection obtenue sur des échantillons prélevés par HVS sera donc plus basse. Cet inconvénient peut être compensé par la flexibilité plus grande qu'offre le LVS dans le choix de médias filtrant plus propres ou de périodes de prélèvement plus longues.

Dans le cadre de la mesure des métaux lourds, nous préconisons le prélèvement par LVS.

1.2 Procédure d'analyse

1.2.1 Performances analytiques

Cette partie présente les critères permettant de juger les performances analytiques d'une méthode, ainsi qu'une comparaison des différentes méthodes utilisées à l'échelle française et européenne.

1.2.1.1 Limite de détection

Les métaux dans les particules atmosphériques sont présents en faibles concentrations. La principale difficulté est de trouver une méthode d'analyse dont les limites de détection (LD) permettent de mesurer ces concentrations.
On peut distinguer deux types de limites de détection :

- la LD de la technique analytique utilisée. Elle est calculée à partir de blanc acide et permet de définir la limite de détection liée aux caractéristiques de la technique analytique,
- la LD de la méthode. Elle est calculée à partir d'échantillons vierges préparés suivant la même procédure que les échantillons environnementaux. Elle prend en compte les caractéristiques de la technique analytique, mais aussi les impuretés ou/et les interférences induites par la préparation des échantillons.

La définition qui a été retenue suite à la phase pilote est une limite de détection de la méthode d'analyse. Elle est basée sur l'analyse de filtres vierges. Une série de sept filtres vierges doit être analysée dans les mêmes conditions que les échantillons de particules. L'écart-type sur les analyses de ces filtres est appelé σ_{blanc}. La limite de détection de la méthode d'analyse est :

$$LD = 3.\sigma_{blanc}$$

Cette limite de détection prend en compte à la fois les performances de la technique analytique utilisée, la variation induite par des impuretés ou des interférences dues aux filtres utilisés et les artefacts induits par la préparation des échantillons.

N.B. : dans la suite de ce rapport, les termes limite de détection (LD) et limite de quantification (LQ) ont été utilisés. LD correspond à la concentration à partir de laquelle une méthode d'analyse permet de certifier la présence d'un élément dans un échantillon. LQ correspond à la concentration à partir de laquelle une méthode analytique peut quantifier la concentration d'un élément dans un échantillon avec une certaine précision. La limite de quantification peut être définie par :

$$LQ = 10.\sigma_{blanc}$$

LD est inférieure à LQ. La limite retenue à l'issue de la phase pilote pour exprimer les performances analytiques est LD.
LQ a été utilisée dans le début de la phase pilote. Le manque d'informations rétroactivement disponibles ne nous a pas permis de systématiser l'utilisation de LD dans ce rapport.

1.2.1.2 Importance du choix des filtres

Le choix du filtre le plus adapté résulte de :

- l'efficacité de collecte. Le projet de norme CEN préconise l'utilisation d'un filtre qui permette de collecter au moins 99,5 % des particules d'un diamètre égal à 0,3 µm,
- la résistance des filtres au colmatage en fonction de la durée de prélèvement,
- la pureté et des limites de détection induites par les filtres pour les quatre métaux d'intérêt.

Une étude réalisée à l'Ecole des Mines de Douai et consignée dans le rapport d'activités 1999 a montré que les filtres membranes colmatent plus rapidement que les filtres en fibres. Il est possible de réaliser un prélèvement journalier avec un LVS sur des filtres membranes. Pour réaliser un prélèvement de longue durée (une semaine, par exemple) ou un prélèvement par HVS, il est préférable d'utiliser un filtre en fibres.

Le choix du filtre joue un rôle décisif sur les performances analytiques de la méthode d'analyse. Un filtre contenant des concentrations importantes et variables en métaux lourds peut sérieusement dégrader les limites de détection de la méthode de mesure. Afin de choisir un filtre adapté à la mesure des métaux lourds, plusieurs filtres du marché ont été testés à l'EMD. Les conditions d'analyses utilisées sont détaillées dans l'annexe 4. Les caractéristiques des filtres étudiés sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2 : caractéristiques des filtres vierges étudiés

Marque	Matière	Taille de Pores	Désignation
Gelman	Téflon - Zefluor	2 µm	Gelman Zefluor
Gelman	Téflon - Teflo	2 µm	Gelman Teflo
Sartorius	Téflon	5 µm	Sartorius Téflon
Sartorius	Acétate de Cellulose	0,8 µm	Sartorius AC
Sartorius	Nitrate de Cellulose	0,8 µm	Sartorius NC
Millipore	Ester de Cellulose	8 µm	Millipore EC
Ederol	Fibre de Verre	-	Ederol FV
Infiltec	Fibre de Quartz	-	Infiltec FQ
Whatman	Fibre de Quartz - QMA	-	Whatman FQ
Sartorius	Fibre de Quartz	-	Sartorius FQ
Schleicher & Schuell	Fibre de Quartz	-	S & S FQ
Gelman	Fibre de Quartz - QAT UP	-	Gelman FQ

Les résultats sont présentés dans les graphiques 1 à 4. Les concentrations sont exprimées en ng/m^3 sur la base d'un prélèvement de 24 m^3.
Pour chaque type, une série de 7 filtres a été analysée après une minéralisation en milieu acide. Le point correspond à la moyenne des concentrations mesurées pour chaque série. La moustache correspond à la limite de détection de la méthode telle qu'elle a été définie dans le paragraphe précédent.

Le trait en pointillé indique la limite de détection de la technique analytique utilisée pour réaliser les analyses. La limite de détection de la méthode inclut à la fois la limite de détection de la technique analytique et les perturbations engendrés par les filtres et/ou la préparation.

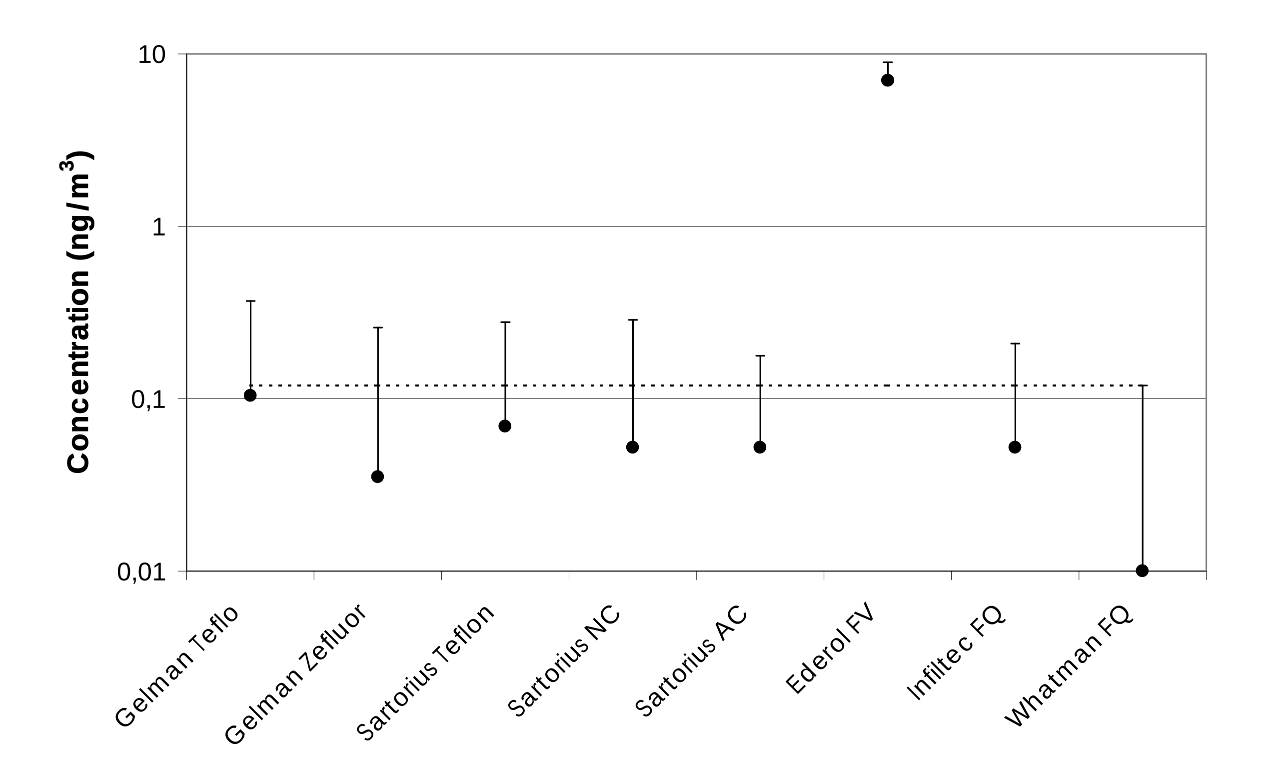


Figure 1 : Concentration en arsenic dans les filtres vierges

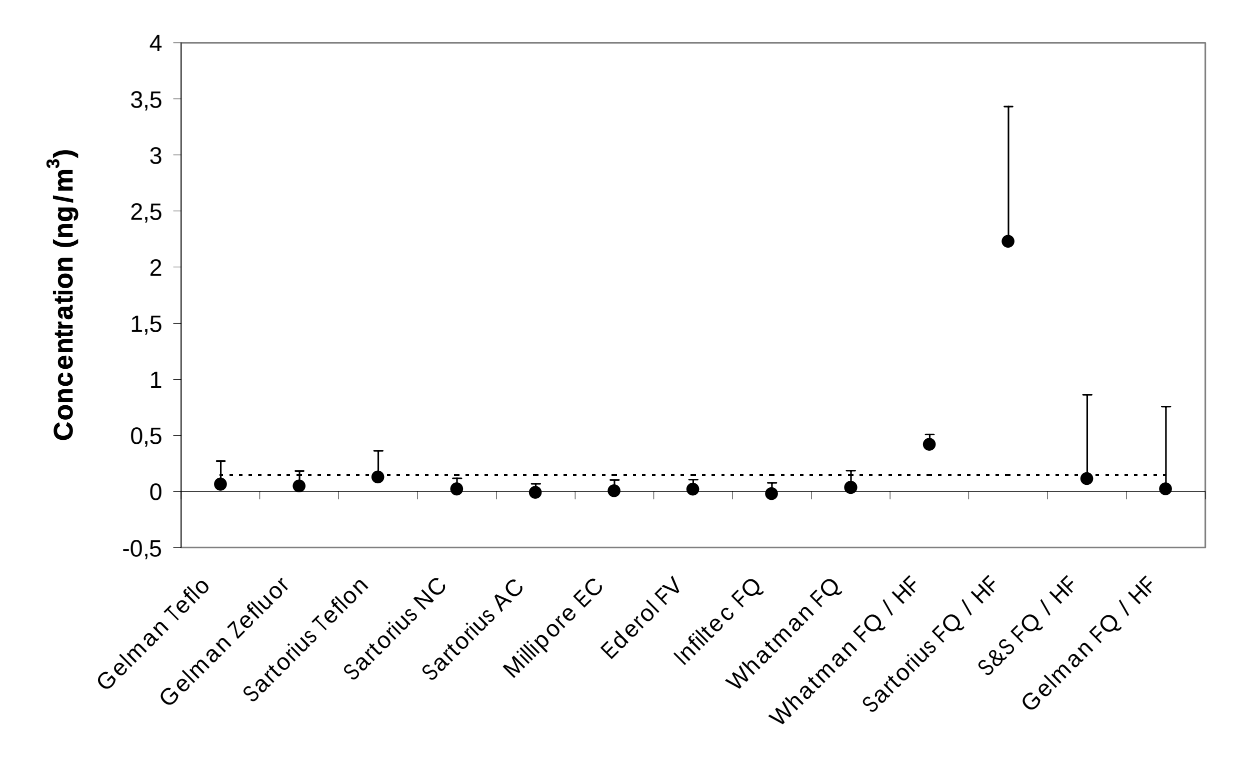


Figure 2 : Concentration en cadmium dans les filtres vierges

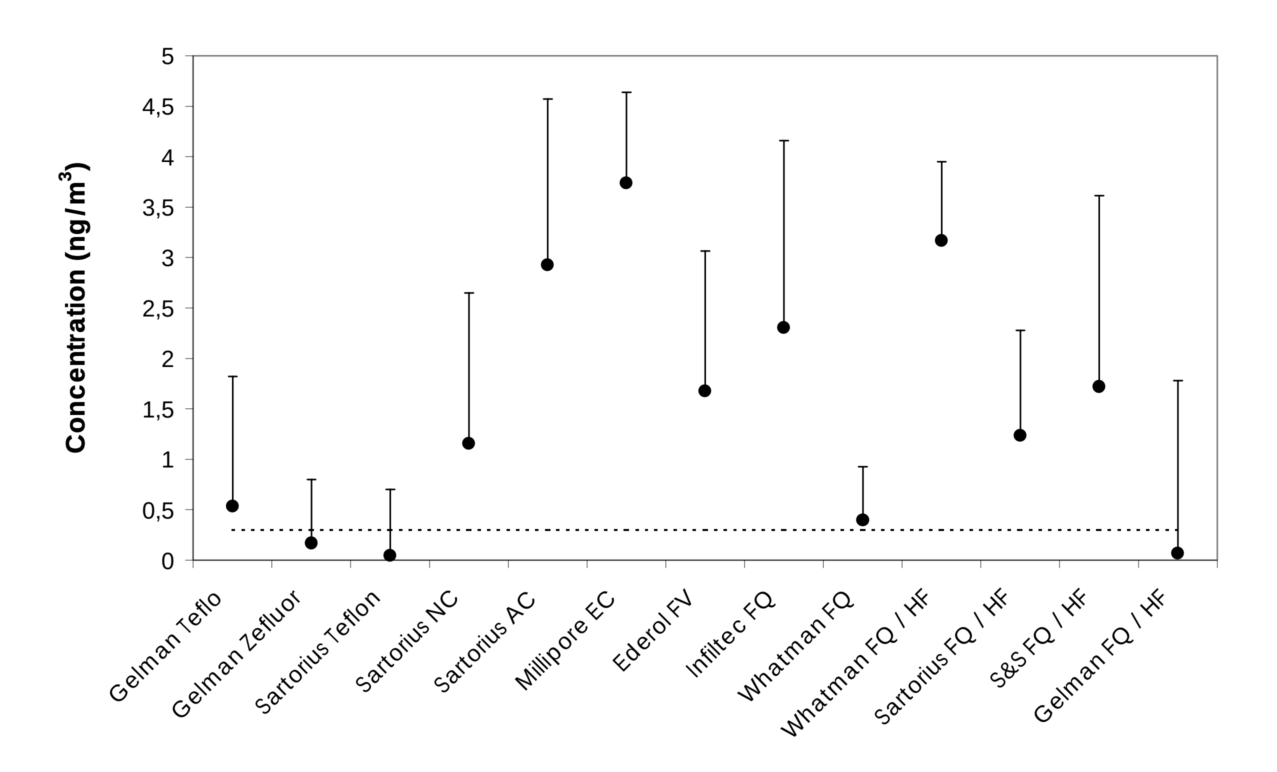


Figure 3 : Concentration en nickel dans les filtres vierges

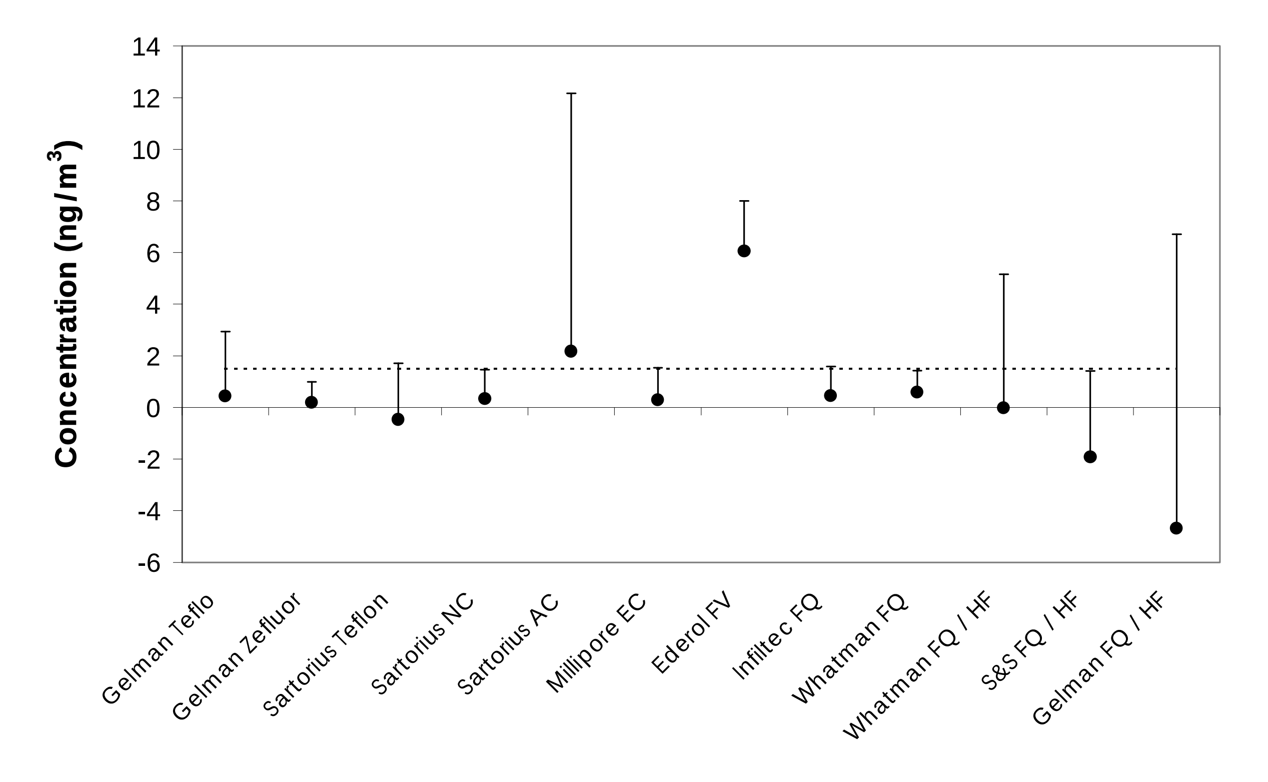


Figure 4 : Concentration en plomb dans les filtres vierges

Deux types de minéralisation ont été réalisés :

- les types de filtres ne portant pas de mention particulière ont été minéralisés à l'eau régale,

- les types de filtres portant la mention HF ont été minéralisés à l'aide d'un mélange acide fluorhydrique / acide nitrique. L'utilisation d'acide fluorhydrique permet de mettre totalement en solution les filtres en fibre de quartz et en fibre de verre.

Les analyses ont été réalisées pour chaque type de filtre sur un seul lot. Elle donne donc une information sur la variabilité des blancs dans un même lot, mais ces blancs sont susceptibles de changer d'un lot à l'autre. Particulièrement dans le cas où les concentrations en métaux sont importantes dans les filtres.

Les filtres en fibre de quartz Schleicher & Schuell et Gelman présentent une grande moustache. Cette moustache n'est sans doute pas totalement représentative de la limite de détection de la méthode induite par ces filtres. Ils ont chacun été préparés et analysés par petites séries (3 ou 4 filtres) à plus d'un mois d'intervalle. Ces séries ont ensuite été rassemblées pour réaliser les calculs. La procédure utilisée pour les autres types est l'analyse de 7 filtres en une seule série.
L'analyse de certains filtres en fibre de quartz révèlent une moyenne fortement négative pour les concentrations en plomb. Ceci est dû à la mise en solution de la matrice du filtre qui est riche en Si et provoque des interférences sur la mesure du plomb par ICP optique.
L'arsenic est un élément qui demande une préparation supplémentaire avant l'analyse. Certains types de filtres ont été écartés après l'analyse des métaux Cd, Ni et Pb et n'ont pas été analysés pour l'arsenic. D'autre part, une interférence analytique empêche l'analyse de l'arsenic lorsque la minéralisation est réalisée en présence de HF.

L'élément, qui montre les concentrations dans les filtres les plus handicapantes par rapport aux teneurs à mesurer dans l'environnement, est le nickel. La décision d'utiliser un type de filtre ou non est souvent liée à cet élément.
L'utilisation ou non d'acide fluorhydrique lors de l'attaque des filtres en fibre de quartz est un paramètre important à prendre en compte. Il conditionne la mise en solution de la matrice du filtre et influence les concentrations mesurées en métaux. De ce point de vue, le cas du filtre Whatman est caractéristique.

Les **filtres en Téflon** sont les filtres les plus propres sur l'ensemble des quatre éléments. Ce sont les filtres les **mieux adaptés à la mesure de As, Cd, Ni et Pb pour des prélèvements LVS sur des durées courtes** (de l'ordre de la journée). Pour des durées de prélèvement plus longues, les filtres membranes colmatent. Il devient nécessaire d'utiliser des filtres fibreux. Les **filtres en fibre de quartz** Whatman (sans utilisation de HF) et Gelman paraissent alors être **le meilleur compromis entre pureté chimique du filtre et la possibilité de prélèvement LVS sur une longue durée ou de prélèvement HVS**. Ces résultats méritent cependant d'être confirmés pour le filtre Gelman.

1.2.2 Choix de la technique analytique

Deux grandes voies permettent d'analyser les métaux dans les particules atmosphériques :

- l'analyse dans les particules sous forme solide à l'aide de techniques telles que la Spectrométrie de Fluorescence X (SFX) ou le PIXE (Proton Induced X-Ray Emission),

- l'analyse, après une mise en solution des métaux, par des techniques telles que la Spectrométrie d'Absorption Atomique Electro-thermique (SAAE) ou l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry).
Ces deux grandes voies ont été comparées.

La technique d'analyse élémentaire des matrices solides la plus répandue est la SFX. Elle a été comparée à différentes techniques d'analyses par voie humide.

Des prélèvements en parallèle ont été réalisés par le réseau de surveillance de la qualité de l'air Air Normand sur un site localisé au Havre. Ils ont permis de réunir deux séries de prélèvement par LVS et une par HVS. Des filtres en Téflon de type Zefluor (Gelman) ont été utilisés pour les prélèvements LVS, des filtres en fibre de quartz Schleicher & Schuell pour les prélèvements HVS.
Une série de prélèvements par LVS a été analysée par SFX au LISA (Paris XII), puis par le laboratoire municipal et régional de Rouen (LMR). La deuxième série de prélèvements LVS a été analysée par le LMR. La série de prélèvements HVS a été analysée par l'UMEG (Karlsruhe, Allemagne). Pour un plus grand détail sur les méthodes et techniques utilisées par ces laboratoires, le lecteur est prié de se référer à l'annexe 4.

Les graphiques 5 à 8 présentent les concentrations obtenues par les trois laboratoires.
Les suivis chronologiques montrent une bonne corrélation des concentrations mesurées par les deux méthodes par voie humide (V.H.) pour les quatre métaux As, Cd, Ni et Pb.
Les concentrations mesurées en SFX sont en accord avec les deux autres séries pour les métaux Ni et Pb. Par contre, les concentrations mesurées en As et en Cd semblent surestimées par rapport aux mesures obtenues par voie humide.

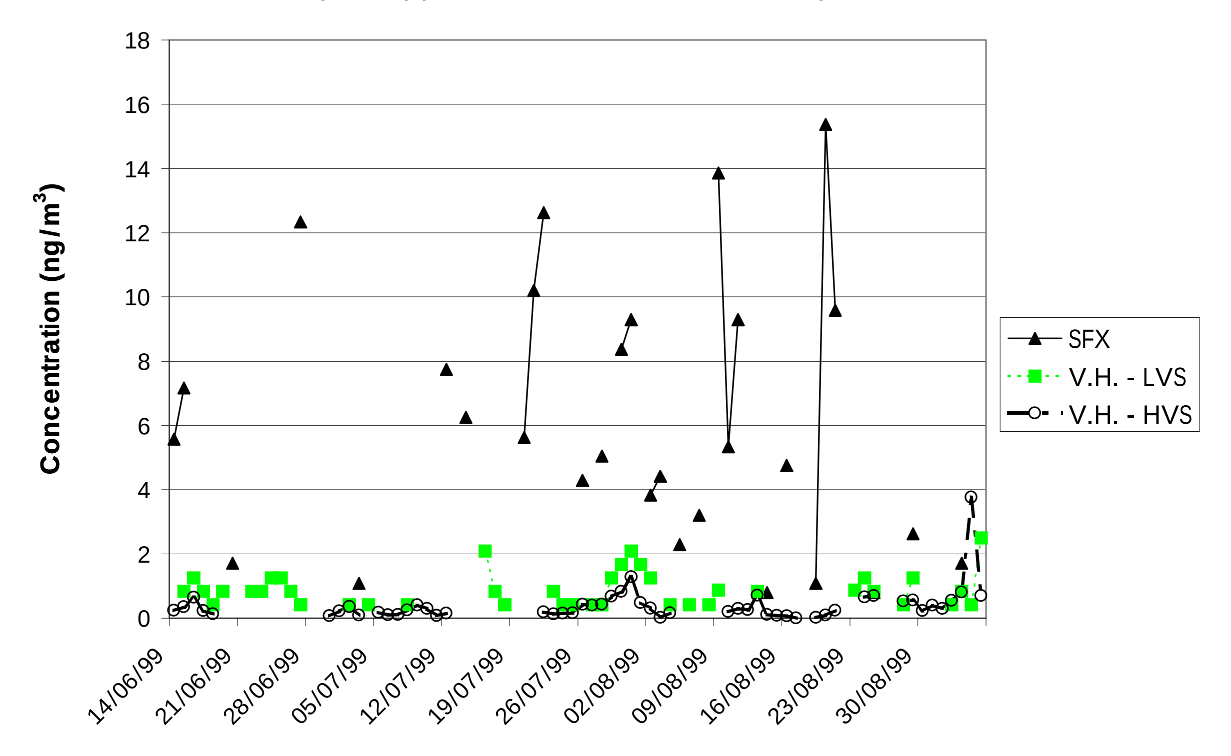


Figure 5 : Comparaison SFX / voie humide - As

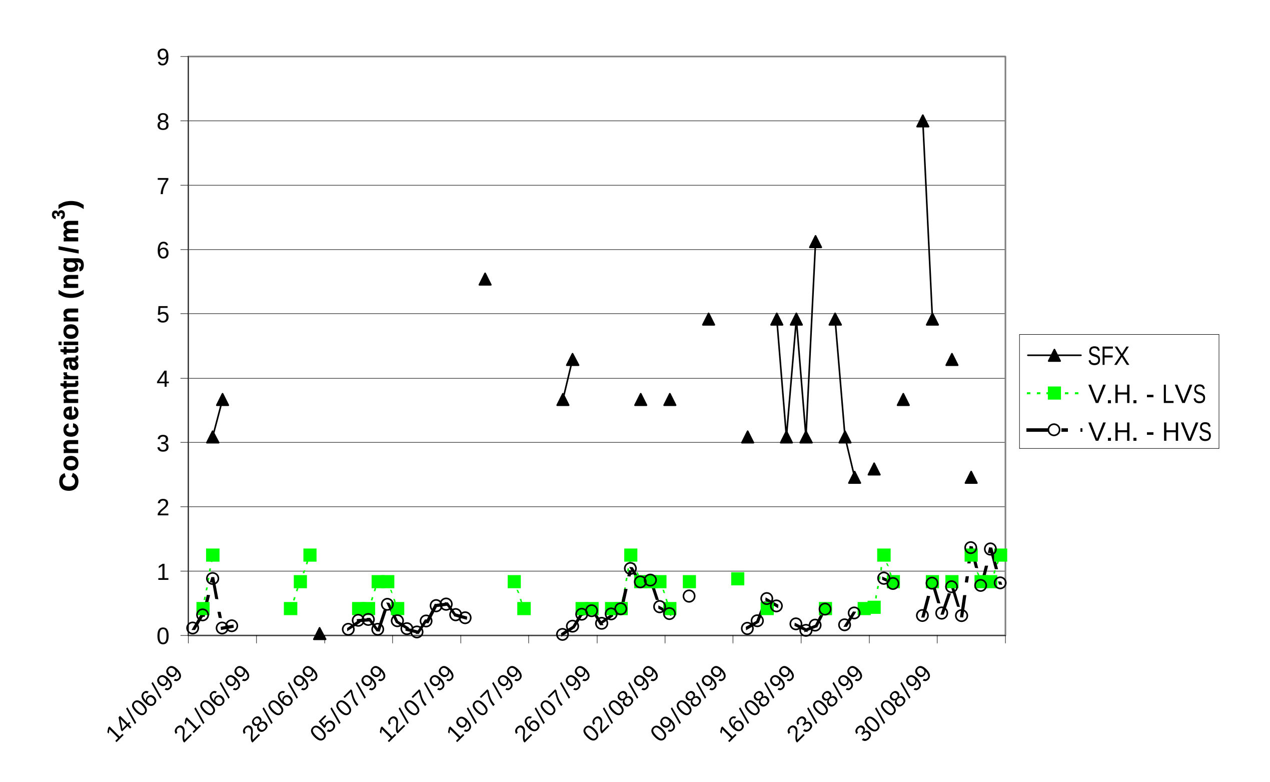


Figure 6 : Comparaison SFX / voie humide - Cd

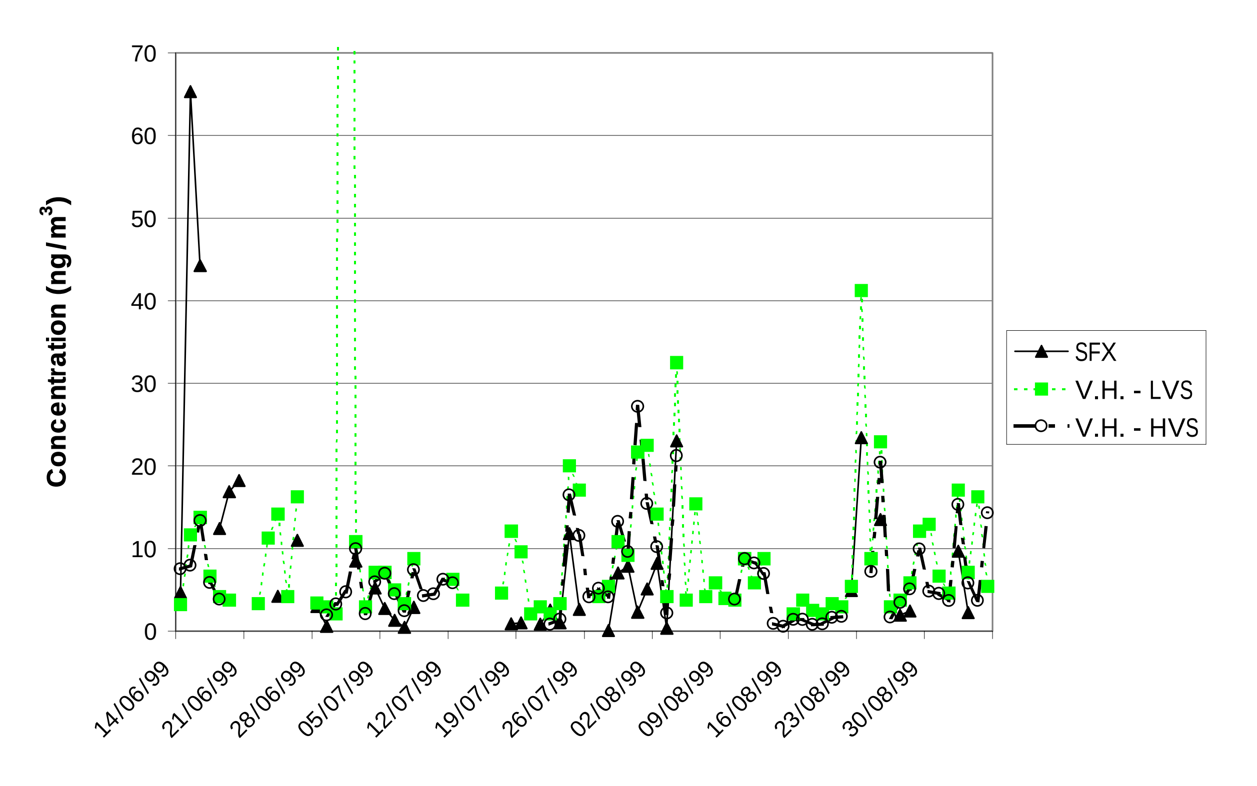


Figure 7 : Comparaison SFX / voie humide - Ni

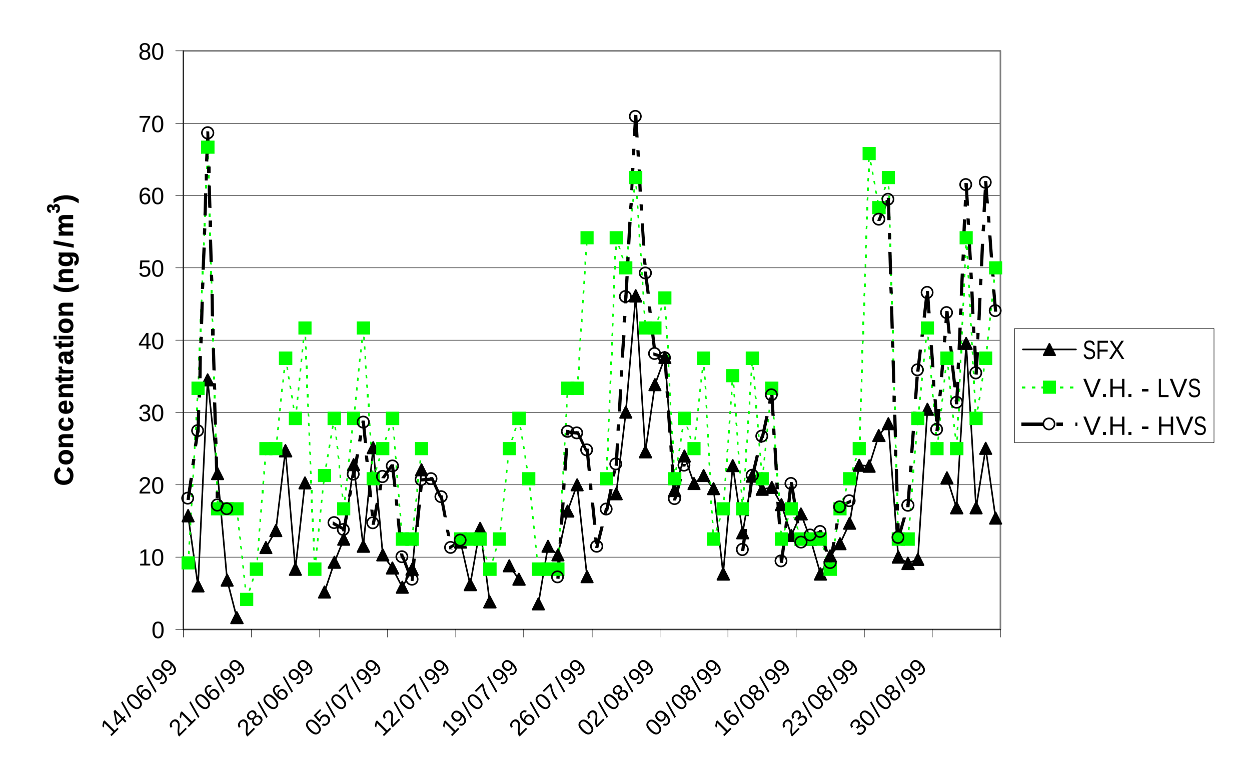


Figure 8 : Comparaison SFX / voie humide - Pb

Les limites de détection de la SFX ont été calculées à partir des résultats de l'analyse de 7 filtres vierges selon la définition proposée dans le paragraphe 1.2.1.1 (p. 5). Elles sont résumées dans le tableau 3

Tableau 3 : Limites de détection (LD) de la SFX exprimées en ng/m^3

	As	Cd	Ni	Pb
LD	25	9	3,3	8

Pour les éléments As et Cd, les limites de détection de la SFX, dans les conditions opératoires utilisées, sont nettement supérieures aux concentrations mesurées par voie humide. Ceci est un élément d'explication à la surestimation des concentrations par SFX pour As et Cd.

Les performances analytiques de la SFX, dans les conditions opératoires **actuelles, sont insuffisantes pour analyser As et Cd** aux concentrations rencontrées dans les particules atmosphériques. La SFX, malgré sont manque de sensibilité, garde l'avantage d'être une méthode non destructive et de ne pas nécessiter de mise en solution de l'échantillon, étape fastidieuse et coûteuse. Les progrès réalisés par le LISA dans l'analyse des métaux lourds par SFX seront suivis dans l'avenir.

Les techniques d'analyse accessibles et assez sensibles, **actuellement, pour l'analyse des métaux As, Cd, Ni et Pb** dans les particules atmosphériques sont des **techniques par voie chimique humide**.

1.2.3 Les techniques d'analyse par voie humide

Ce paragraphe décrit les étapes de la mise en solution et de l'analyse des échantillons par voie humide.

1.2.3.1 Mise en solution des échantillons

Deux paramètres conditionnent l'efficacité de la mise en solution : les acides et la technique de chauffage.

1.2.3.1.1 Choix des acides

La préparation des échantillons consiste à mettre en solution, partiellement ou totalement, les particules atmosphériques. Cette mise en solution est réalisée dans un milieu acide. Les travaux dans ce domaine sont le plus souvent réalisés avec un mélange basé sur les réactifs suivants : acide nitrique, acide fluorhydrique, acide chlorhydrique et eau oxygénée. Le choix des réactifs à utiliser dépend des objectifs à atteindre. Une minéralisation totale des particules nécessite l'emploi d'acide fluorhydrique pour attaquer la matrice silicatée de l'échantillon. Cet acide étant délicat à employer (toxicité, attaque la verrerie classique), les laboratoires préfèrent éviter son utilisation.

Le programme de validation minimum relatif à la méthode européenne de référence de mesure des métaux lourds apporte une réponse à la question de la minéralisation totale ou partielle des particules. Récemment; une étude a été menée sur un matériau certifié de référence (NIST SRM 1648) pour observer l'influence de deux mélanges acides (HNO_3 + HF et HNO_3 + H_2O_2) sur l'efficacité de la minéralisation. La conclusion de ces travaux n'a pas montré de différence d'efficacité entre ces deux mélanges. La décision a été prise d'utiliser le mélange HNO_3 + H_2O_2 dans le reste du programme de validation minimum.
Deux solutions sont utilisées depuis le démarrage de la phase pilote française pour la mise en solution des particules :

- un mélange eau régale HNO_3 / HCl (laboratoires français),
- un mélange $HNO_3/H_2O_2/HF/HClO_3$ (UMEG, Allemagne).

1.2.3.1.2 Techniques de chauffage

Deux grandes techniques de chauffage sont couramment utilisées : la plaque chauffante et le minéralisateur par micro-ondes. Le second présente l'avantage d'être plus rapide.
L'efficacité de la minéralisation est aussi conditionnée par les conditions de pression et de température. Deux méthodes s'opposent : l'utilisation d'un milieu ouvert (pression atmosphérique) ou d'un milieu fermé (hautes pressions). La seconde méthode permet d'atteindre des températures plus élevées, et offre une meilleure efficacité de minéralisation.
Le programme de validation minimum, à l'échelle européenne, privilégie une minéralisation par micro-ondes en milieu fermé.
Dans le cadre de la phase pilote, à l'échelle française, trois techniques de chauffage ont été testées : plaque chauffante en milieu ouvert, micro-ondes en milieu ouvert et en milieu fermé.

1.2.3.1.3 Comparaison des méthodes de minéralisation

La comparaison des différentes méthodes de minéralisation utilisées est nécessaire pour :
- assurer que les mesures sont comparables sur l'ensemble du territoire,
- pour comparer la ou les méthodes utilisées à la méthode du programme de validation minimum européen. Cette méthode deviendra probablement la méthode de référence européenne.

Les différentes méthodes de minéralisation utilisées dans la phase pilote de l'étude française ont été comparées par le biais d'une campagne de comparaison présentée dans le paragraphe 2.2 (p. 17). Ces méthodes ont été jugées équivalentes.
Des travaux sont actuellement en cours à l'Ecole des Mines de Douai pour comparer une méthode utilisée dans la phase pilote française à la méthode utilisée dans le programme de validation minimum européen.
Les deux méthodes comparées sont :
- une attaque, en milieu ouvert, sur plaque chauffante avec un mélange eau régale,
- une attaque, en milieu fermé, par micro-ondes avec un mélange acide nitrique - eau oxygénée.

Les premiers résultats de ses travaux portent sur l'analyse d'un matériau certifié de référence (NIST SRM 1648). Ils sont résumés sur la figure 9. Les techniques analytiques utilisées sont décrites en Annexe 4.

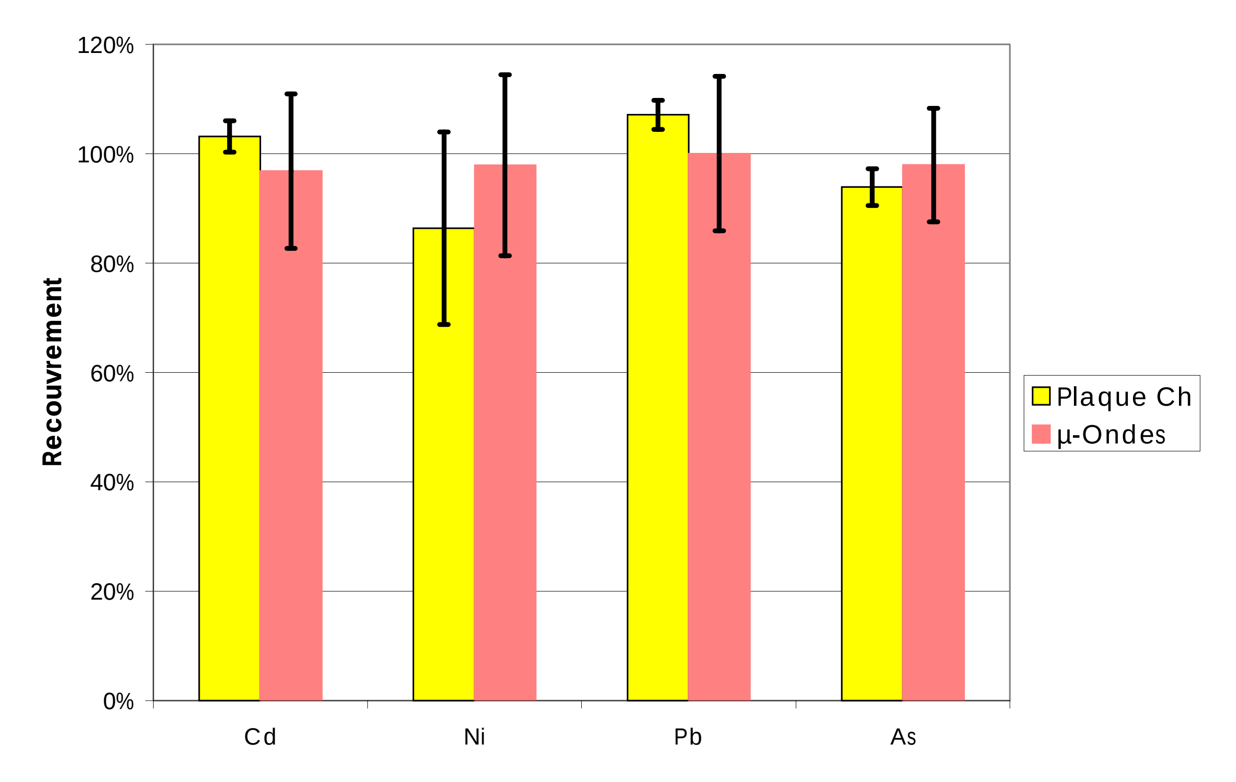


Figure 9 : Comparaison de méthodes de minéralisation

Le matériau de référence se présente sous forme de particules en vrac stockées dans un récipient. Pour constituer des échantillons, il est nécessaire de peser ce

matériau et de le déposer sur un filtre. Les prises d'essai ont varié entre une masse de 0,7 et 1,2 mg.
Pour chaque méthode, les résultats présentés sont une moyenne sur cinq échantillons. Ils sont exprimés sous la forme d'un recouvrement qui est le rapport entre la concentration mesurée et celle fournie par le certificat du matériau de référence. La barre d'erreur représente l'écart-type.

Deux limitations sont à prendre en considération dans l'exploitation de ces résultats :

- les prises d'essai sont très petites. Le fournisseur du matériau (NIST) préconise une prise d'essai minimum de 100 mg. Nous avons préféré la réduire de façon à nous rapprocher des conditions d'analyse des échantillons prélevés dans l'air ambiant,
- une erreur dans la procédure entraîne une incertitude importante (supérieure à 10 %) sur l'étape de pesée.

Etant donné les conditions de pesée et d'analyse, les résultats obtenus pour les deux méthodes sont satisfaisants. Par contre, il est nécessaire de les confirmer par la répétition de l'analyse du matériau de référence. De plus, il est prévu de compléter ces tests sur des échantillons prélevés en parallèle dans l'air ambiant.

A ce jour, aucune différence d'efficacité n'a été mise en évidence entre les différentes méthodes utilisées à l'échelle française et à l'échelle européenne.

1.2.3.2 Analyse des métaux en solution

Quatre techniques analytiques permettent d'analyser les métaux As, Cd, Ni et Pb aux teneurs recherchées dans les particules :

- la Spectrométrie d'Absorption Atomique Electrothermique. Cette technique est efficace pour Cd, Ni et Pb. Par contre, pour la mesure de As, il est indispensable d'utiliser un couplage avec un générateur d'hydrures. Une préparation supplémentaire de l'échantillon est alors nécessaire,
- la Spectrométrie d'Emission Atomique Induite par Couplage Plasma. Lorsqu'elle est équipée d'un nébuliseur ultrasonique, elle permet d'analyser Cd, Ni et Pb. Les limites de détection atteintes sont trop élevées pour analyser As,
- l'ICP-MS permet de mesurer les quatre métaux d'intérêt. La présence en forte concentration de chlore dans la matrice crée une interférence sur As. L'utilisation d'acide chlorhydrique est à éviter dans ce cas,
- la fluorescence atomique couplée à un générateur d'hydrures permet d'analyser As. Une préparation supplémentaire de l'échantillon est nécessaire.

Les travaux réalisés dans le cadre de la phase pilote nous poussent à recommander :

- **un prélèvement par LVS,**
- **l'utilisation de filtres en Téflon pour les durées de prélèvement courtes (de l'ordre de la journée) et des filtres en fibre de quartz pour des prélèvements plus longs (de l'ordre de la semaine),**
- **une technique d'analyse par voie humide, avec mise en solution préalable des métaux.**

2 MESURES DE METAUX LOURDS EN FRANCE

La campagne de mesure réalisée dans le cadre de la phase pilote de mesure des métaux lourds a impliqué cinq réseaux de surveillance de la qualité de l'air : Airfobep, Airmaraix, Air Normand, Airparif et Aspa. Le programme pilote de mesure des métaux lourds s'est déroulé en deux parties :

- une première étape a visé à valider les procédures de prélèvement et d'analyse à l'aide d'une campagne de comparaison,
- une seconde étape a permis de mesurer les concentrations en métaux lourds en différents sites.

Ce chapitre expose les résultats de la campagne de mesure, ainsi qu'une étude réalisée pour estimer l'influence de la fréquence de prélèvement sur le calcul de la moyenne annuelle.

2.1 Présentation des conditions de prélèvement et d'analyse

Chaque réseau de surveillance impliqué dans le programme est associé à un laboratoire qui réalise l'analyse des métaux. Le tableau 4 résume les conditions de prélèvement et le laboratoire d'analyse de chaque réseau.

Tableau 4 : conditions de prélèvement et d'analyse de chaque réseau

Réseau	Préleveur	Filtres	Laboratoire
Airfobep	LVS	Téflon	CEREGE
Airmaraix	LVS	Téflon	CEREGE
Air Normand	LVS	Téflon	Laboratoire Municipal et régional de Rouen (LMR) et UMEG
Airparif	LVS et HVS	Téflon, Nitrate de Cellulose et Fibre de Quartz	Laboratoire Central de Préfecture de Police (LCPP/UMEG)
Aspa	LVS et HVS	Fibre de Quartz	UMEG

Les références de filtres, les conditions de mise en solution, les techniques et performances analytiques de chaque laboratoire sont résumées en Annexe 4.
La mesure des métaux lourds a été réalisée à l'aide de prélèvements d'une durée de 24 heures. Les sites de prélèvement sont décrits par la figure 10 et le tableau 5.

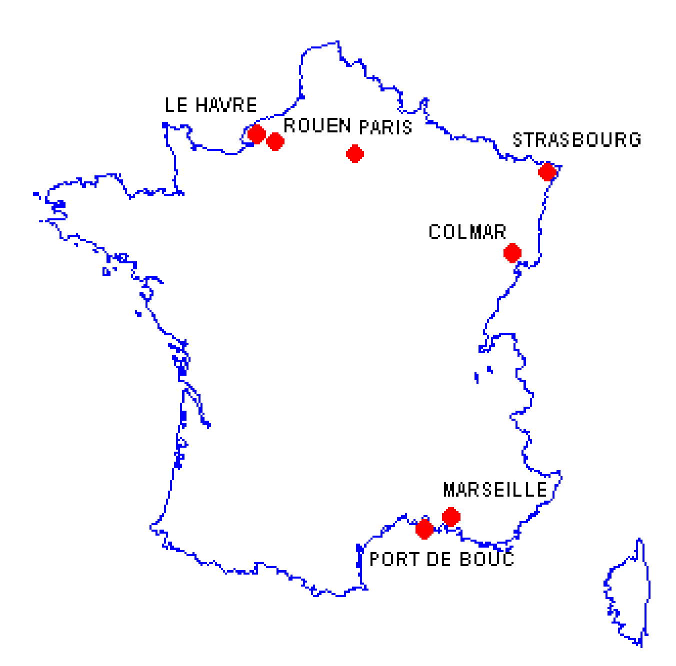


Figure 10 : carte des sites de prélèvement de la phase pilote

Tableau 5 : Caractéristique des sites de prélèvement de la phase pilote

Réseau	Nom du site	Type de site
Airparif	Gennevilliers	urbain influencé par l'industrie,
Air Normand	Le Havre Aplemont Rouen rive droite Rouen Gd Quevilly (GQV)	urbain influencé par l'industrie site urbain site industriel
Airfobep	Port de Bouc	industriel
Airmaraix	Marseille St Louis	urbain influencé par l'industrie
Aspa	Colmar Strasbourg	urbain influencé par l'industrie urbain influencé par le trafic automobile.

2.2 Phase de validation

Afin de valider les procédures d'analyse, des mesures de comparaison ont eu lieu sur des échantillons prélevés sur le site du Havre. Trois essais ont été réalisés :

- comparaison de deux LVS prélevant en parallèle,
- comparaison d'un LVS et d'un HVS prélevant en parallèle,
- comparaison de trois LVS et d'un HVS prélevant en parallèle. Ce dernier test a permis une série de mesures comparatives par l'ensemble des laboratoires impliqués dans la phase pilote.

Pour obtenir plus d'informations sur les deux premières comparaisons, vous pouvez vous reporter au rapport d'activité de 1999. Les conclusions de ces essais ont été :

- une bonne répétabilité des mesures réalisées à l'aide du LVS,

- une bonne corrélation entre les préleveurs LVS et HVS,
- une bonne corrélation entre les résultats obtenus après une mise en solution partielle des particules à l'eau régale (méthode utilisée pour le LVS) et ceux obtenus après une mise en solution complète des particules (méthode utilisée pour le HVS).

La comparaison inter-laboratoires a porté sur une série de 15 prélèvements. Les résultats sont présentés sur les graphiques 11 à 14. Pour l'UMEG, les prélèvements ont été réalisés à l'aide d'un HVS. Ils ont été réalisés à l'aide d'un LVS pour les autres laboratoires. Aucune mesure n'a été fournie par le CEREGE pour l'arsenic. Les données non représentées sur le graphique correspondent à des valeurs de concentration inférieures aux limites de quantification des laboratoires.
Les valeurs de concentrations mesurées sont proches, voire en dessous des limites de quantification affichées par les laboratoires (particulièrement pour As et Cd). A ces faibles teneurs, l'incertitude sur la mesure est importante. Pour As et Cd, la comparaison des valeurs absolue est donc à relativiser. Par contre, il est à noter que les ordres de grandeur des concentrations mesurées sont les mêmes. De plus, les différents laboratoires mesurent les plus fortes concentrations pour les mêmes périodes.

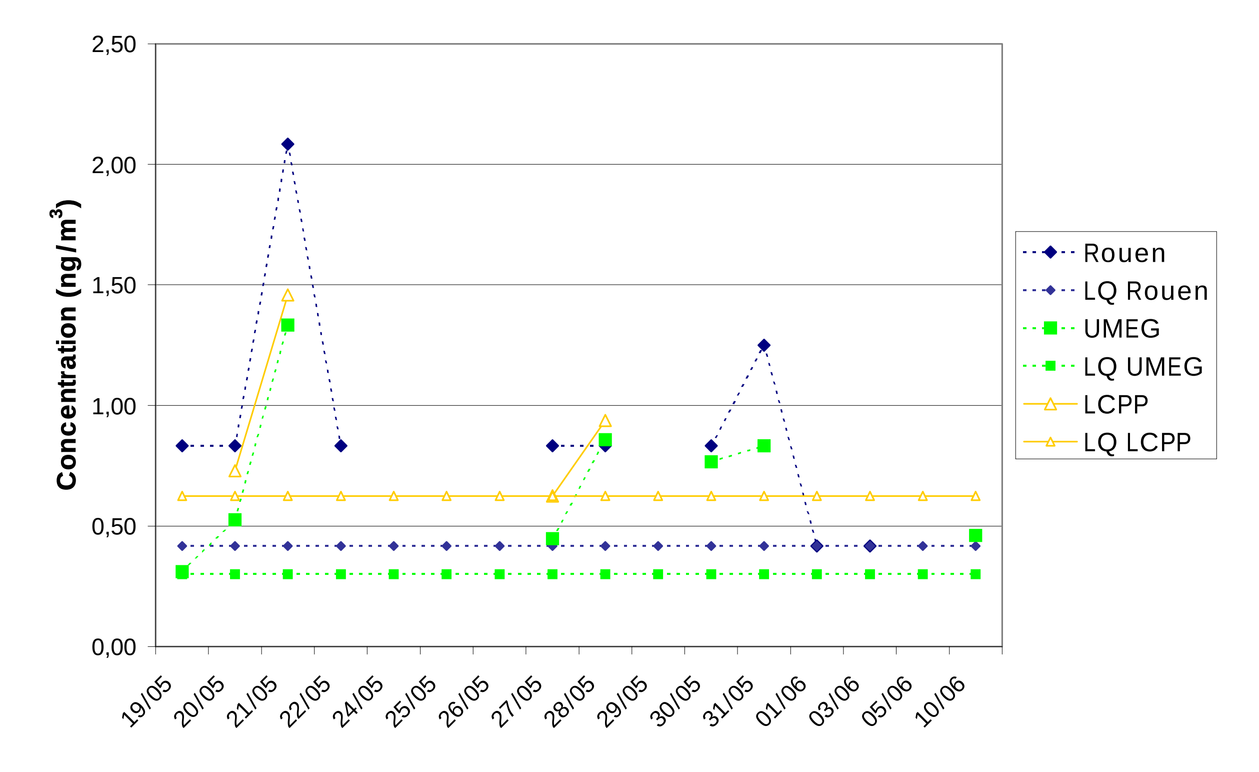


Figure 11 : Comparaison entre laboratoires - arsenic

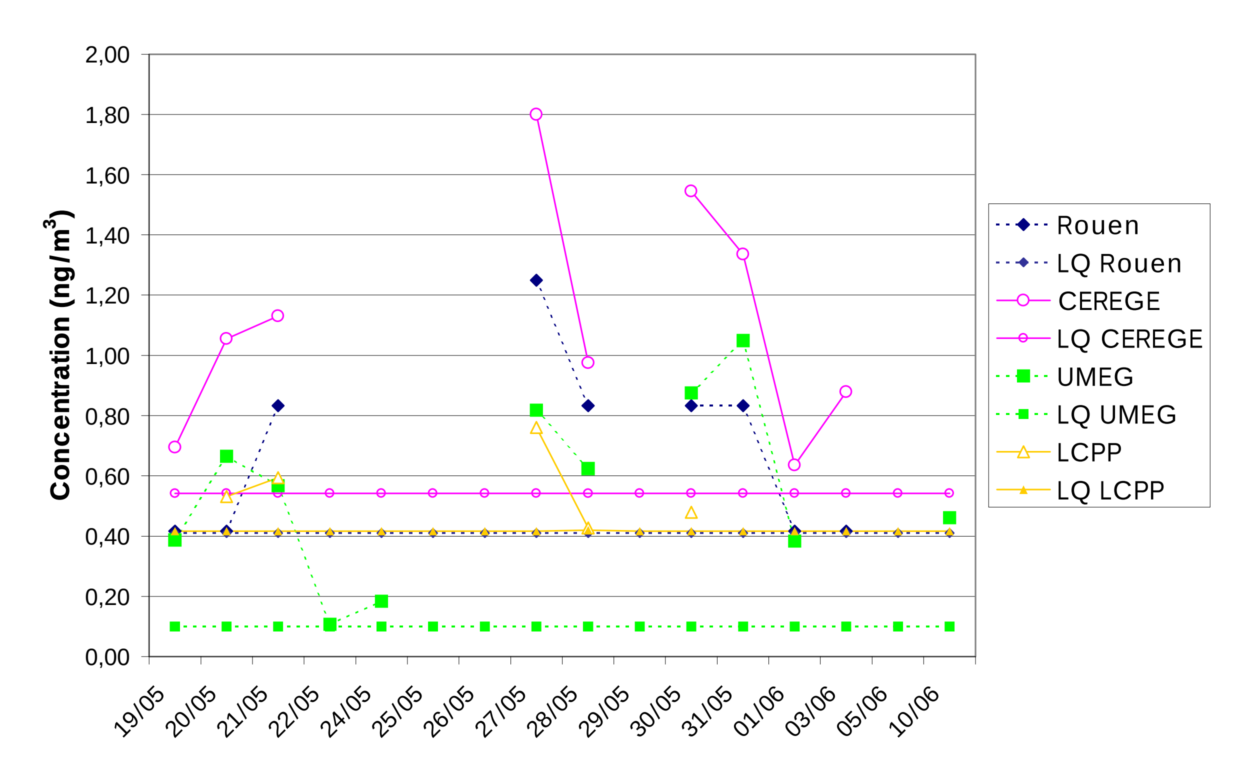


Figure 12 : Comparaison entre laboratoires - cadmium

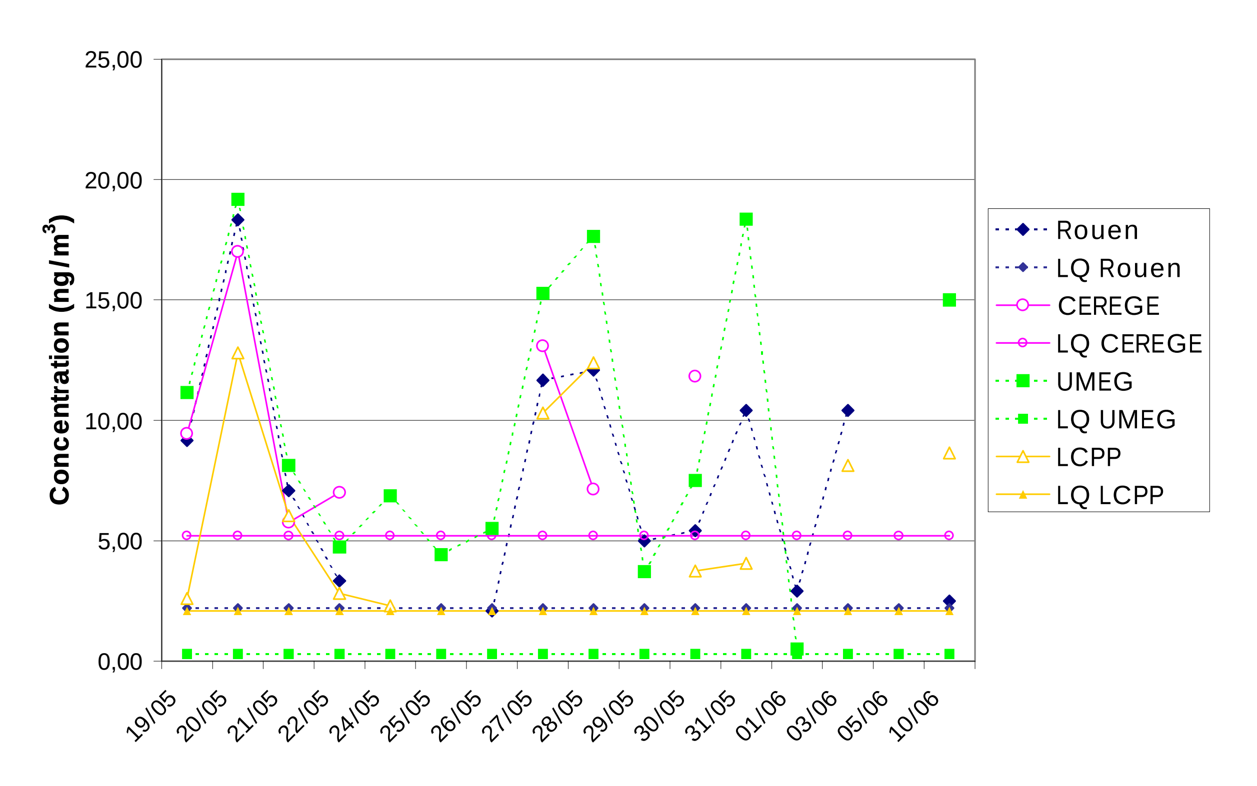


Figure 13 : Comparaison entre laboratoires - nickel

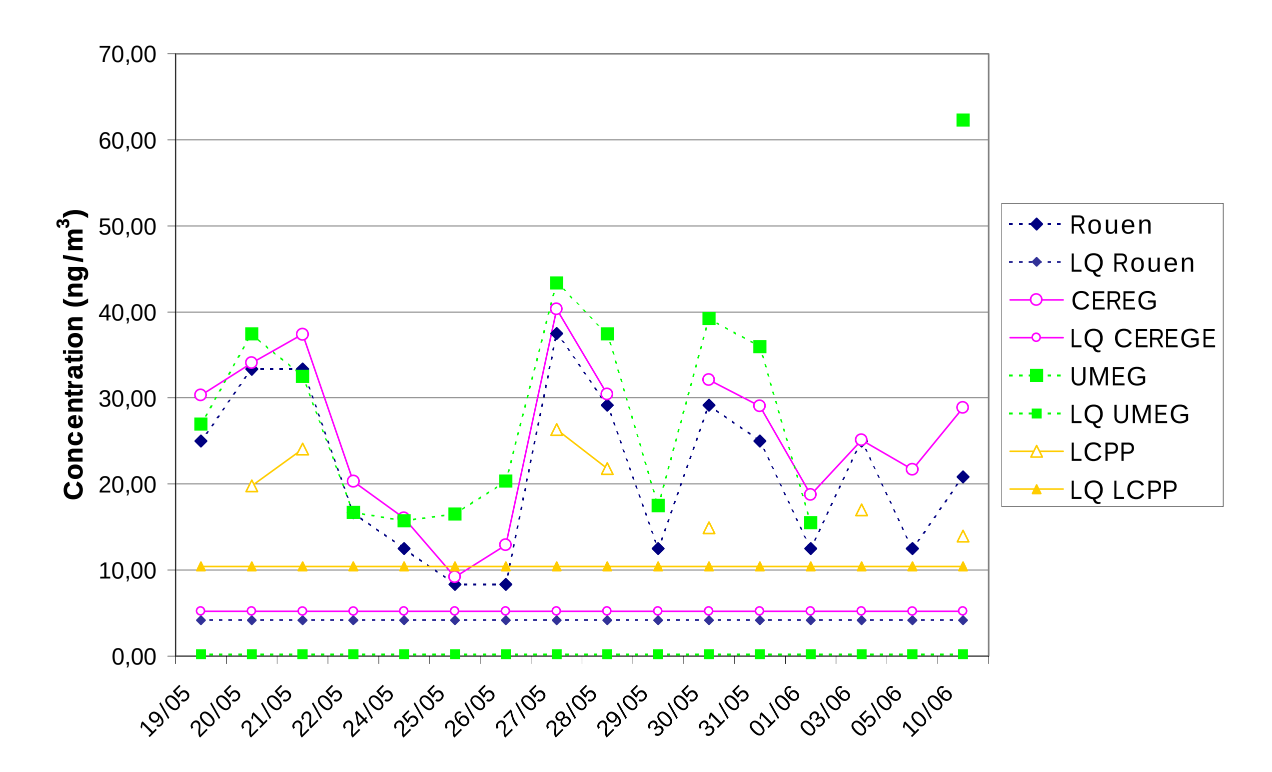


Figure 14 : Comparaison entre laboratoires - plomb

Dans le cas du nickel, et surtout du plomb, le nombre de jours pour lesquels les concentrations sont au-dessus des limites de quantification augmente. La corrélation entre les mesures fournies par les différents laboratoires s'accroît.

Les résultats de cette campagne de comparaison ont été jugés satisfaisants. La corrélation des mesures fournies par les différents laboratoires est bonne, compte tenu des faibles concentrations rencontrées. Malgré la diversité des méthodes de minéralisation et des techniques d'analyse utilisées, le bon accord des résultats tend à valider l'équivalence des méthodes utilisées en France pour la mesure de As, Cd, Ni et Pb.

2.3 Résultats de la campagne de mesure

Suite à ce programme de validation, des préleveurs ont été déposés sur les sites décrits précédemment pour mesurer les métaux en continu avec un pas de prélèvement de 24 heures.

Les périodes de prélèvement correspondant aux résultats traités dans ce rapport sont présentées sur la figure 15. Elles sont plus ou moins longues, plus ou moins continues en fonction des contraintes de chaque réseau :

- la campagne de Airparif a été arrêtée brutalement fin décembre 1999, pour cause de préleveurs abîmés par une tempête,
- la campagne de Airfobep a commencé fin août, au moment où leur préleveur, prêté jusque là, a été installé sur le site,
- la campagne de Airmaraix est rythmée par les changements d'activité d'une usine de production de caténaires émettant de fortes concentrations en Cd,
- le réseau Air Normand a déplacé un de ses préleveurs en cours de campagne.

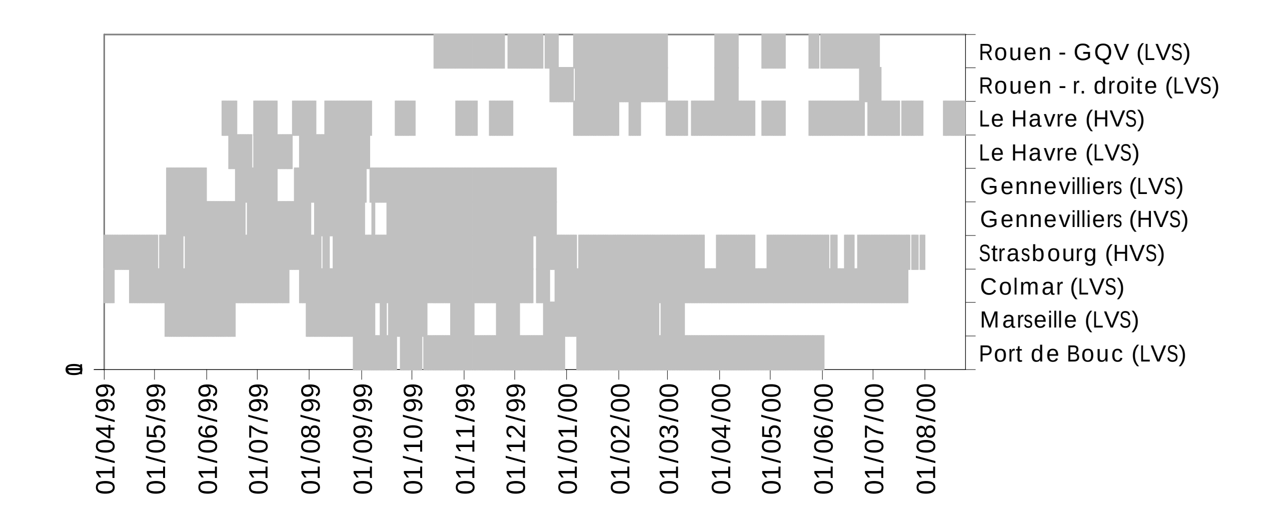


Figure 15 : périodes de mesure pour chaque site de prélèvement

Les chiffres clefs des différents sites sont résumés dans les tableaux 6 à 9. Les concentrations moyennes des quatre métaux mesurés lors de la phase pilote sont, dans la majorité des cas largement inférieures aux propositions de valeurs limites.
Pour mémoire, les propositions de valeurs limites sont :

- 4 - 13 ng/m^3 pour As,
- 5 ng/m^3 pour Cd,
- 10 - 50 ng/m^3 pour Ni,
- 500 ng/m^3 pour Pb.

Ces valeurs limites ont été dépassées uniquement pour le cadmium à Marseille. Ces concentrations anormalement élevées ont d'ailleurs entraîné de vives réactions qui ont mené à une modification des activités de l'usine à l'origine de ce phénomène.
Dans le cas du nickel, la concentration moyenne mesurée à Marseille et à Port de Bouc est supérieure à la fourchette basse du projet de valeur limite. Ces résultats sont toutefois à prendre avec précaution : la limite de détection du laboratoire d'analyse est de 9 ng/m^3 pour le nickel. Les concentrations moyennes annoncées (de l'ordre de 20 ng/m^3) sont entachées d'une incertitude importante (de l'ordre de 50 %).

Deux valeurs de moyenne sont présentées dans les tableaux. Elles représentent la valeur de la moyenne lorsque les valeurs inférieures aux limites de détection sont fixées, respectivement, à zéro et à la valeur de la limite de détection. Ces valeurs constituent une borne inférieure et une borne supérieure à l'estimation de la moyenne vraie.
Pour le plomb, les valeurs de ces bornes sont très proches (écart inférieur à 1%).
Pour le nickel, les écarts entre ces bornes restent inférieurs à 10 %, le plus élevé est rencontré pour les analyses réalisées à Port de Bouc. Il peut s'expliquer par le nombre important de valeurs inférieures à la limite de détection, mais aussi par le faible écart entre la limite de détection et les valeurs mesurées.

Site (type)	Préleveur	Nb de jours	Couverture (%)	Nb valeurs < LD (%)	LD (ng/m^3)	Moyenne min. (ng/m^3)	Moyenne max. (ng/m^3)	Ecart-type (ng/m^3)	Valeur Maximale (ng/m^3)	Valeur Mininimale (ng/m^3)
Le Havre	HVS	442	64	33	0,15	0,34	0,39	0,41	3,77	< 0,15
	LVS	84	94	54	0,45	0,48	0,72	0,6	4,47	< 0,45
Rouen GQV	LVS	265	74	39	0,45	0,64	0,82	0,62	5,22	< 0,45
Rouen r. dr.	LVS	112	74	41	0,45	0,76	0,95	1,02	7,14	< 0,45
Paris	HVS1	232	76	0	0,02 / 0,04	-	0,44	0,51	5,03	0,02
	HVS2	232	71	3	0,02 / 0,04	0,5	0,51	0,5	2,91	< 0,02
	LVS	232	85	22	0,34 / 0,28	0,67	0,73	0,7	6,35	< 0,28
Colmar	LVS	478	96	12	0,1	0,42	0,43	0,35	2,53	< 0,1
Strasbourg	HVS	488	94	14	0,15	0,53	0,55	0,56	7,28	< 0,15
Marseille	LVS	309	0	-	-	-	-	-	-	-
Port de Bouc	LVS	280	0	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 6 : Mesure de l'arsenic lors de la phase pilote

Site (type)	Préleveur	Nb de jours	Couverture (%)	Nb valeurs < LD (%)	LD (ng/m^3)	Moyenne min. (ng/m^3)	Moyenne max. (ng/m^3)	Ecart-type	Valeur Maximale	Valeur Mininimale
Le Havre	HVS	442	64	12	0,05	0,38	0,38	0,37	2,6	< 0,05
	LVS	84	94	63	0,05	0,28	0,56	0,23	1,37	< 0,05
Rouen GQV	LVS	265	74	51	0,45	0,54	0,77	0,82	8,37	< 0,45
Rouen r. dr.	LVS	112	74	51	0,45	0,6	0,83	1,13	9,66	< 0,45
Paris	HVS 1	232	71	0	0,02 / 0,04	-	0,5	0,51	3,3	0,05
	HVS 2	232	63	0	0,02 / 0,04	-	0,58	0,58	3,77	0,05
	LVS	232	75	22	0,33 / 0,28	0,53	0,63	0,55	3,5	< 0,28
Colmar	LVS	478	96	21	0,1	0,26	0,28	0,2	1,24	< 0,1
Strasbourg	HVS	488	94	5	0,05	0,34	0,35	0,26	1,85	< 0,05
Marseille	LVS	309	71	3	0,4	135	135	456	5042	< 0,4
Port de Bouc	LVS	280	96	21	0,4	1,2	1,24	1,37	13	< 0,4

Tableau 7 : Mesure du cadmium lors de la phase pilote

Site (type)	Préleveur	Nb de jours	Couverture (%)	Nb valeurs < LD (%)	LD (ng/m^3)	Moyenne min. (ng/m^3)	Moyenne max. (ng/m^3)	Ecart-type	Valeur Maximale	Valeur Mininimale
Le Havre	HVS	442	64	1	0,3	5,8	5,8	6,5	55,9	< 0,3
	LVS	84	94	22	2,2	7,5	8	7,6	43,4	< 2,2
Rouen GQV	LVS	265	74	4	2,2	5,9	6	5,8	73	< 2,2
Rouen r. dr.	LVS	112	74	17	2,2	4,1	4,4	3,6	28,5	< 2,2
Paris	HVS 1	232	68	0	0,8 / 1	-	3,5	2,7	20,3	0,8
	HVS 2	232	66	6	0,8 / 1	5,2	5,3	26	326,3	< 0,8
	LVS	232	85	11	2,6 / 3,2	7,3	7,5	6,3	60,3	< 2,6
Colmar	LVS	478	96	10	0,1	3,6	3,6	3,7	36	< 0,1
Strasbourg	HVS	488	94	0	0,3	-	5,4	5,1	52,2	0,4
Marseille	LVS	309	58	4	8	19,5	21,9	32,4	317,9	< 8
Port de Bouc	LVS	280	96	15	8	18,6	19,8	18,7	162,9	< 8

Tableau 8 : Mesure du nickel lors de la phase pilote

Site (type)	Préleveur	Nb de jours	Couverture (%)	Nb valeurs < LD (%)	LD (ng/m^3)	Moyenne min. (ng/m^3)	Moyenne max. (ng/m^3)	Ecart-type	Valeur Maximale	Valeur Mininimale
Le Havre	HVS	442	64	0	0,2	-	21,6	19,1	121	1,6
	LVS	84	94	0	4,5	-	26,3	16,5	81	4,5
Rouen GQV	LVS	265	74	13	4,5	67,3	67,9	105	609	< 4,5
Rouen r. dr.	LVS	112	74	6	4,5	36,6	36,8	52	435	< 4,5
Paris	HVS 1	232	73	0	0,3 / 0,6	-	32,9	25,2	167	3,9
	HVS 2	232	71	0	0,3 / 0,6	-	42	43,4	289	5,6
	LVS	232	85	2	2,1 / 6,5	39,7	39,8	35,7	249	< 2,1
Colmar	LVS	478	96	0	0,6	-	20,7	14,7	128	1,5
Strasbourg	HVS	488	94	0	0,2	-	45,8	25,9	214	7,9
Marseille	LVS	309	71	0	0,8	-	25,8	15,2	92	0,9
Port de Bouc	LVS	280	96	0	0,8	-	17,4	11,6	90	0,8

Tableau 9 : Mesure du plomb lors de la phase pilote

Les différences relatives entre la moyenne minimale et la moyenne maximale pour l'arsenic et le cadmium sont plus grandes. Dans trois cas elles sont supérieures ou égales à 30 % (Le Havre, prélèvement LVS, pour As et Cd ; Rouen GQV pour Cd). Il faut noter que ces différences importantes sont associées à des valeurs de concentrations très faibles. D'ailleurs, si on exprime ces écarts en terme de concentration absolue, ils sont au maximum de 0,24 ng/m^3 pour As et de 0,28 ng/m^3 pour Cd.
Ces écarts et, par conséquent, les incertitudes induites par les valeurs inférieures aux limites de détection sont :

- constatés, principalement, pour les faibles valeurs de concentration,
- faibles par rapport aux valeurs limites.

Le fait de fixer les valeurs inférieures aux limites de détection à 0 ou à la valeur des limites de détection aura donc une influence négligeable sur la valeur des moyennes "critiques", c'est-à-dire les moyennes proches des valeurs limites. Une manière simple de traiter les concentrations inférieures aux limites de détection est de les remplacer par la moitié de la valeur des limites de détection.

2.4 Stratégie de prélèvement

La mesure des métaux lourds en continu avec un pas de temps de 24h est une opération exigeante et onéreuse. Afin de réduire les coûts liés au suivi des métaux lourds, les résultats des concentrations mesurées lors de la phase pilote ont été étudiés de façon à savoir quelle serait l'incertitude liée à différentes stratégies de prélèvement discontinues.

Différents scénarios ont été envisagés :

- prélèvement un jour sur n (n = 2, 4, 6),
- prélèvement un jour sur six suivant la méthode américaine : estimation de la moyenne à l'aide d'un prélèvement tous les sixièmes jours,
- prélèvement deux mois sur douze : deux moyennes mensuelles (correspondant à des mois séparés par une période de six mois) sont choisis pour estimer une moyenne annuelle.

Cette étude a été réalisée sur les résultats de quatre sites : Strasbourg, Colmar, Marseille et Port de Bouc. Ces sites ont été choisis car :

- Strasbourg et Colmar sont les deux sites pour lesquels la série chronologique de données est la plus complète et la plus longue. Ces deux sites sont urbains,
- Marseille et Port de Bouc se distinguent par des concentrations en métaux lourds plus élevées que les autres sites de la phase pilote. Le site de Port de Bouc est industriel, celui de Marseille, urbain influencé par l'industrie.

Les incertitudes qui sont présentées dans la suite de ce paragraphe résultent uniquement des incertitudes liées à la stratégie de prélèvement. Pour obtenir l'incertitude globale sur la mesure, il faut y ajouter les incertitudes liées au prélèvement, à la préparation de l'échantillon et à l'analyse.

Un calcul des incertitudes liées à la stratégie de prélèvement a été réalisé sur quelques sites européens. Les méthodes de calcul et les résultats sont consignés dans le Position Paper concernant As, Cd et Ni dans l'air ambiant. Le groupe de travail européen a adopté les incertitudes maximales liées à la stratégie de prélèvement suivantes :

- 10 % dans le cas de mesures de contrôle,
- 20 à 30 % dans le cas de mesures indicatives.

Nous avons calculé les incertitudes en nous inspirant de la démarche présentée dans le Position Paper. Pour chaque site, une série de jeux de données correspondant à la stratégie envisagée a été constituée à partir de la série chronologique complète. Les moyennes de ces jeux de données ont été calculées. Puis, l'écart-type sur les moyennes des jeux de données a été estimé. L'incertitude sur l'estimation de la moyenne annuelle a été déduite de l'écart-type en appliquant le coefficient de Student. La figure 16 résume cette démarche.

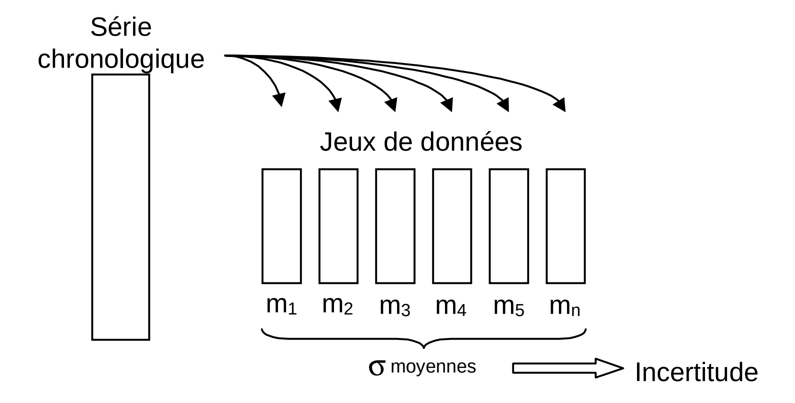


Figure 16 : Calcul des incertitudes liées à la stratégie de prélèvement

La constitution des jeux de données pour chaque stratégie envisagée est la suivante :

- pour le prélèvement un jour sur n, 100 jeux de données ont été constitués. Chaque jeu a été formé en retenant, de façon aléatoire, une donnée sur n dans la série chronologique complète,
- pour le prélèvement un jour sur six, suivant la méthode américaine, chaque jeu de données a été constitué en retenant un prélèvement tous les sixièmes jours. Chaque nouveau jeu a été constitué par le décalage d'une journée par rapport au jeu précédent. 6 jeux ont été constitués,
- le prélèvement deux mois sur douze n'a pu être étudié que sur les données de Colmar et de Strasbourg (les seules à présenter une série chronologique de une année). La moyenne annuelle a été calculée à partir de la moyenne de deux mois de l'année. Six jeux de données ont été constitués.

Les résultats des incertitudes sont présentées dans le tableau 10. Elles sont exprimées en pourcentage par rapport à la moyenne annuelle calculée sur les séries chronologiques complètes. Les incertitudes ont été calculées avec un intervalle de confiance de 95 %.

Pour les quatre sites étudiés, en reprenant les critères d'incertitude fixés dans le Position Paper, il se dégage que les mesures de contrôle :

- sur les sites urbains de Strasbourg et Colmar nécessitent une couverture temporelle supérieure ou égale à 50 % (fréquence de prélèvement supérieure ou égale à un jour sur deux),
- de Cd et de Ni, sur les sites industriels de Marseille et Port de Bouc, nécessitent une fréquence de prélèvement supérieure à un jour sur deux.

Ces conclusions rejoignent celles du Position Paper pour les différents sites européens étudiés.

	%	**1j/2 (1)**	**1j/4 (2)**	**1j/6 (3)**	**Meth. US (4)**	**2m/12 (5)**
As	*Strasbourg*	10	15	22	20	41
	Colmar	8	12	17	12	41
Cd	*Strasbourg*	7	11	17	16	32
	Colmar	7	11	15	14	36
	Marseille	49	82	105	70	
	Port de Bouc	14	26	32	44	
Ni	*Strasbourg*	10	16	20	24	40
	Colmar	10	14	20	39	74
	Marseille	29	43	52	66	
	Port de Bouc	12	22	24	40	
Pb	*Strasbourg*	5	9	13	3	50
	Colmar	7	12	14	19	34
	Marseille	8	12	19	9	
	Port de Bouc	8	15	18	12	

(1) 1j/2 : prélèvement un jour sur deux
(2) 1j/4 : prélèvement un jour sur quatre
(3) 1j/6 : prélèvement un jour sur six
(4) Meth. US : prélèvement un jour sur six suivant la méthode américaine
(5) 2m/12 : prélèvement deux mois sur douze

Tableau 10 : Incertitude liée au choix de la stratégie de prélèvement

Les mesures indicatives, sur les sites urbains de Strasbourg et Colmar, pourraient être réalisées avec une couverture temporelle de un jour sur six.
La méthode américaine de prélèvement un jour sur six montre des incertitudes importantes pour le nickel. Ce résultat est à confirmer. Le manque de séries temporelles sur plusieurs années rend difficile toute conclusion définitive concernant cette méthode.

La méthode qui consiste à estimer une moyenne annuelle à partir de deux moyennes mensuelles engendre des incertitudes importantes. Cela peut s'expliquer par la variabilité des moyennes mensuelles et par la difficulté de mettre en évidence un cycle annuel. Nous avons peu de données et peu de recul, mais sur les années 1999 et 2000, la moyenne mensuelle d'un métal correspondant au même mois de l'année peut varier d'un facteur 2.

Pour réduire le nombre et le coût des analyses, deux stratégies supplémentaires sont envisageables :

- la stratégie utilisée par l'UMEG en Allemagne. Elle consiste à cumuler des prélèvements, de courte durée (typiquement, 1/2 heure), répartis sur l'année. Il est difficile d'estimer l'incertitude associée à cette méthode. L'ASPA a testé cette stratégie lors de la phase pilote. Les écarts moyens, par rapport à la moyenne calculée à l'aide d'une couverture temporelle totale, tournent autour de 10 %. Il est à noter que ces écarts ont été calculés à partir de deux séries de mesures différentes. Par conséquent, ils englobent aussi les incertitudes liées au prélèvement et à l'analyse,
- une couverture temporelle totale peut être obtenue avec 52 échantillons en allongeant la durée de prélèvement à une semaine. Cette méthode n'engendre pas d'incertitude liée à la stratégie d'échantillonnage. Elle permet en outre de recueillir des quantités de particules plus importantes par échantillon, par conséquent, de réduire les incertitudes analytiques.

Une stratégie de prélèvement offrant une couverture temporelle totale reste le moyen le plus sûr de mesurer la moyenne annuelle. Il est cependant possible, pour certains sites d'estimer la moyenne annuelle à partir d'une couverture temporelle partielle. Dans le cas de cette seconde stratégie, il est vivement conseillé de débuter les mesures par une série de prélèvements journaliers en continu, de façon à vérifier que les variations de concentration sur le site permettent d'estimer une moyenne à partir d'une couverture temporelle partielle.

3 RECOMMANDATIONS PRATIQUES

Cette partie résume les enseignements de la phase pilote. Elle a pour but de guider les réseaux de surveillance de la qualité de l'air dans leurs choix concernant la mesure des métaux lourds.

3.1 Choix du préleveur

Deux préleveurs ont été utilisés lors de la phase pilote :

- le préleveur à faible débit (LVS) Partisol Plus modèle 2025, de la marque Rupprecht et Pataschnick
- le préleveur à grand débit (HVS) modèle DA80, de la marque Digitel.

La procédure d'utilisation de ces préleveurs lors de la phase pilote est disponible en annexe 1 à 3.

Les prélèvements de type HVS offrent une grande quantité de particules collectées. Pour un même temps de prélèvement et pour un même type de filtre :

- ils permettent d'atteindre des limites de détections plus basses que celles atteintes avec des prélèvements LVS,
- ils permettent de réaliser plusieurs analyses sur un même échantillon.

Par contre la grande taille des filtres HVS est un handicap aussi bien pour le transport, que pour le stockage et l'analyse.

D'autre part, la flexibilité des prélèvements par LVS (choix de la membrane, durée de prélèvement) permettent de compenser les baisses de limites de détection engendrées par une quantité de particules prélevées moins importante.

Compte tenu de ces avantages et de ces inconvénients de chaque type de préleveur, nous recommandons l'utilisation de préleveurs LVS pour le prélèvement des particules atmosphériques en vue de l'analyse des métaux.

3.2 Choix des filtres

Le choix des filtres à utiliser dépend du type de prélèvement (LVS ou HVS) et de sa durée :

- pour un prélèvement journalier par LVS, il est conseillé d'utiliser des filtres en PTFE, car les concentrations en métaux induites par ce type de filtres sont faibles,
- pour un prélèvement long par LVS (de l'ordre d'une semaine) ou pour un prélèvement par HVS, il est préconisé d'utiliser des filtres en fibre de quartz afin d'éviter les problèmes de colmatage.

Des filtres vierges en fibre de quartz pour LVS (diamètre 47 mm) seront disponibles auprès de l'Ecole des Mines dans le courant de l'année 2001.

3.3 Choix du laboratoire

La recherche d'un laboratoire d'analyse peut être réalisée selon les critères suivants :

- le laboratoire a-t-il une expérience en routine dans l'analyse des traces métalliques ? A-t-il une accréditation dans ce domaine (en analyse de l'eau, des sols, des aliments, par exemple) ?
- le laboratoire a-t-il l'habitude de minéraliser une matrice de type particulaire ?
- quelles sont les techniques d'analyse utilisées ?
- quelles sont les limites de détection du laboratoire pour l'analyse des métaux lourds ? A titre indicatif, les limites de détection des laboratoires ayant participé à l'opération pilote se situent dans les ordres de grandeur suivants :
  - As : 5 ng / filtre
  - Cd : 5 ng / filtre
  - Ni : 20 ng / filtre
  - Pb : 30 ng / filtre

Ces critères peuvent conduire à une présélection des laboratoires les plus performants. Un questionnaire conçu a cet effet est joint en annexe 5.

Dans un deuxième temps, les performances analytiques peuvent être contrôlées par deux manipulations :

- l'analyse de sept filtres vierges permet de calculer les limites de détection dans les conditions d'analyse spécifiques à la mesure des métaux dans les particules. Un calcul de cette limite de détection est proposé paragraphe 1.2.1.1 (p. 5)
- l'analyse de filtres exposés fournis par l'Ecole des Mines.

L'EMD apportera son appui aux réseaux pour la présélection et la sélection des laboratoires d'analyse.

3.4 Choix des sites de prélèvement

Deux critères peuvent guider le choix des sites pour lesquels la surveillance des métaux lourds est souhaitable :

- la proximité d'industries émettant des métaux en quantités importantes,
- la densité de population.

Il est important de noter que les concentrations en métaux lourds sur un site classé en tant que site industriel ne sont pas forcément constamment élevées. Elles dépendent fortement du type d'industrie et de la météorologie locale. Il est donc primordial de contrôler les teneurs en métaux sur un site industriel (moyens mobiles) avant de décider d'y implanter un équipement de mesure de façon pérenne. Plusieurs références peuvent aider à choisir le lieu d'implantation d'un site :

- le croisement entre le recensement des émetteurs régionaux réalisé par les DRIRE et les inventaires du CITEPA (composition des rejets par type d'industrie) permet d'inventorier les émetteurs potentiels de métaux lourds,
- le document ADEME intitulé "classification et critères d'implantation des stations de mesure de la qualité de l'air".

3.5 Choix de la stratégie de prélèvement

Le choix de la stratégie de prélèvement dépend de deux questions :

- quelle est la variabilité temporelle des concentrations rencontrées ?
- quels sont les niveaux de concentration ?

Dans le cas où les concentrations ont un niveau stable dans le temps, une surveillance avec une couverture temporelle partielle (un jour sur deux, par exemple) peut être envisagée. Ce cas a été rencontré en environnement urbain dans le cadre de la phase pilote. Il peut-être nécessaire de vérifier les caractéristiques de tout nouveau site de mesure par une phase de surveillance journalière en continue (1 mois minimum).

Dans le cas d'une couverture temporelle complète, deux solutions sont possibles :

- un prélèvement journalier. Cette stratégie est coûteuse (une analyse par jour) et peut présenter des limites si les concentrations rencontrées sont faibles (nombreuses valeurs inférieures aux limites de détection),
- un prélèvement hebdomadaire. Cette stratégie permet d'abaisser les limites de détection. Elle est moins coûteuse que la précédente (le nombre des échantillons à analyser est divisé par 7). Par contre, elle offre une résolution spatiale moins fine.

ANNEXES

ANNEXE N°1

Configuration recommandée pour les préleveurs

CONFIGURATION DU PARTISOL PLUS R & P

Préleveur automatique de poussières en suspension PARTISOL PLUS R & P, comprenant:

- Deux magasins (capacité de chaque magasin : 16 cartouches filtrantes, diamètre 47 mm)

- Une valise de transport pour magasin

- Un stand métallique de surélévation du préleveur

- Prélèvement de l'air en continu.

- Tête de prélèvement PM-10, coupure indépendante de la vitesse du vent jusqu'à 10 m/s.

- Débit ajustable de 5 à 18 l/min.
  (Note : pour fonctionner en PM, le débit doit obligatoirement être réglé à 16,67 l/min.).

- Régulation de débit volumique par régulateur électronique de débit massique et correction de la température et de la pression par sondes internes. Précision de régulation meilleure que +/- 1% sur 1 mois.

- Armoire ventilée et chauffée.

- Bloc de filtration contrôle en température pour éviter les condensations.

- **Autonomie de prélèvement** :
  Le cycle de prélèvement est programmable et peut s'étendre sur plusieurs semaines.

- **Fonctions du microprocesseur interne** :

  - Programmation du cycle de prélèvement en fonction de la date, de l'heure, du niveau des 3 entrées analogiques extérieures (0 à 5 volts), de la vitesse et de la direction du vent (avec sonde météo optionnelle).

- Mémorisation toutes les cinq minutes de la température, de la pression ambiante ainsi que de la température des filtres.
- Mémorisation à intervalles programmables des valeurs fournies par des sondes extérieures (sonde météo, entrées analogiques).

- Mémorisation pour chaque filtre, en fin de prélèvement :
  - Du volume d'air prélevé (en m3 et en Nm3),
  - Du débit moyen de prélèvement avec le coefficient de variation,
  - Des valeurs minimums, maximums et moyennes de la température ambiante et de la
    pression atmosphérique sur la période de prélèvement,
  - De l'écart de température maximum entre la température ambiante et la température
    du filtre,
  - Des conditions d'état du préleveur ainsi que la liste de jusqu'à 10 coupures secteurs.

- **Paramètres mesurées** :
  Température ambiante, humidité relative, pression atmosphérique, température des filtres, débit de prélèvement, niveau des 3 entrées analogiques extérieures, vitesse et direction du vent (avec la sonde météo optionnelle).

- **Entrées/Sorties** :
  Commande à distance par tension analogique ou par RS 232.
  Une sortie 0-5 Volts proportionnelle au débit.
  Interface RS 232 permettant le déchargement des valeurs mémorisées.
  Trois entrées analogiques (0 à 5 Volts).

- **Température d'utilisation en standard :** -25°C à +50°C et jusqu'à -40°C avec isolation optionnelle

Hauteur	: 56,3 cm
Largeur	: 64,5 cm
Profondeur	: 35,6 cm
Poids	: 30 kilos
Hauteur	: 160 cm minimum

ACCESSOIRES SUPPLEMENTAIRES

- Trente-deux cassettes porte-filtre

- Magasin pour seize porte-filtres supplémentaires

- Système d'extraction des cassettes porte-filtre hors du magasin de stockage

- Système d'ouverture des cassettes porte-filtre

- Un séparateur/obturateur pour test de fuite

Configuration du HVS DIGITEL DA 80 H-FE (pour installation directe à l'extérieur)

Préleveur automatique de poussières en suspension DIGITEL DA 80, comprenant:

- 15 porte-filtres, diamètre 150 mm)
- Prélèvement de l'air en continu.
- Tête de prélèvement PM-10, conforme à la norme européenne EN 12341.
- Débit ajustable de 6 à 60 m3/h. *(Note : pour fonctionner en PM10, le débit doit obligatoirement être réglé à 30 m3/h.).*
- Régulation de débit volumique par asservissement de la turbine d'aspiration par convertisseur de fréquence. Correction de la température et de la pression par sondes internes. Variation de débit inférieure à 2%.
- Armoire en aluminium traité anti-corrosion, double paroi pour l'isolation thermique. Compartiment moteur turbine ventilé et isolé phoniquement.

- **Autonomie de prélèvement** :
  Le cycle de prélèvement est programmable selon 3 paramètres: "Attente", Travail" et "Repos" programmables sur une période de 167 heures (9999 minutes).

- **Fonctions du microprocesseur interne** :

● Programmation du cycle de prélèvement en fonction de la date, de l'heure, du niveau des entrées analogiques extérieures (0 à 5 volts), de la vitesse et de la direction du vent (avec sonde météo optionnelle).
● Mémorisation de la température et de la pression moyennes du cycle de prélèvement.
● Mémorisation pour chaque filtre, en fin de prélèvement :
  - Du volume d'air prélevé (en m3 et en Nm3),
  - Du débit moyen de prélèvement avec la charge de la pompe,
  - Des conditions d'état du préleveur ainsi que la liste des coupures secteurs.

- **Paramètres mesurées** :
  Température et pression moyennes de cycle, niveau des entrées analogiques extérieures, vitesse et direction du vent (avec la sonde météo optionnelle).

- **Entrées/Sorties** :
  Deux sorties : série RS 232 permettant le déchargement des valeurs mémorisées et analogique par contacts TTL, pour commande à distance

- **Température d'utilisation en standard :** -25°C à +50°C et jusqu'à -40°C avec isolation optionnelle

Hauteur : 130 cm
Largeur : 60 cm
Profondeur : 25 cm

Poids : 60 kilos
Hauteur : 160 cm minimum

ACCESSOIRES SUPPLEMENTAIRES

- Quinze supports de filtres supplémentaires
- Un support de cartouche à changement manuel pour prélèvement de HAP
- Dispositif de passage de toit pour placement en abri autonome
- Un coffret de transport porte filtres, capacité quinze supports de filtres

2 possibilités pour la récupération des données
Modèle avec transfert des données par imprimante avec fixation
Modèle avec transfert des données par lecteur de carte PCMCIA avec logiciel de commande et module Lecture/Ecriture

ANNEXE N°2

Recommandations concernant l’échantillonnage à l’aide du préleveur LVS R&P Partisol Plus et la récupération des données

I. Remarques préliminaires

❶ Les caractéristiques des filtres à utiliser sont les suivantes:
Marque: **Pall Gelman**
Type: **ZEFLUOR**
Caractéristiques: **Filtre Téflon PTFE, ∅ 47 mm, taille de pores 2 µm**
Référence: **P5PJ047**

❷ Les caractéristiques des boîtes de transport individuelles pour filtres sont les suivantes:
Marque: **Pall Gelman**
Type: **Boîte de Pétri Analyslide**
Caractéristiques: **boîte en polystyrène pour filtre ∅ 47 mm**
Référence: **7231**

❸ **Sens de filtration à respecter**.
Ce type de filtre présente une face collectrice (recto) et une face support (verso). D’après le fournisseur, les filtres sont rangés dans la boîte d’origine face collectrice vers le haut.
Il faudra veiller à ne pas retourner un filtre vierge lors de son installation dans la cassette porte-filtre ou lors d’une opération de pesée.

❹ L’heure de début de prélèvement journalier est fixé à 00h00 (minuit). A un prélèvement correspond un jour.

Le programme d’échantillonnage est à effectuer en mode “ Basic Sampling ”

- L’appareil est en mode “ Stop operating ”. A partir de l’écran affiché (cf. figure 1), presser la touche F5 <Setup> pour accéder à l’écran “ Sample Setup ” et aux caractéristiques de programmation par défaut de votre séquence de prélèvements (cf. figure 2)

-

Stat: OK	Partisol 2025		Mode: Stop	
Current Time:	10.00	99/04/27		
Start sample:	00.00	99/04/28		
Stop sample:	00.00	99/04/29		
Filter ID:	654321			
Cassette ID:	200246			
Blank:	No			
Help	Stats	FiltSet	Data	Setup

Figure 1: écran affiché en mode “ Stop operating ”

Sample Definition Method:	_ Basic			
Default Sample Start Time:	00:00			
Default Sample Duration:	24:00			
Default Sample Repeat Time:	24:00			
Default Filter Type:	P			
Sample Flow Rate:	16.7			
Flow Error Mode: Err	Separators: No			
Help	SetEPA			System

Figure 2: écran “ Sample Setup ”

- Pour la première programmation, procéder de la manière suivante:

1) Le curseur _ étant sur la ligne “ Sample Definition Method ”, appuyer sur la touche <EDIT>, (le curseur se change en carré clignotant) puis presser sur les touches F1 <+ List> ou F2 <-List> pour sélectionner la configuration “ Basic ”.

2) A l’aide des flèches de déplacement et du clavier alphanumérique, définir vos paramètres d’échantillonnage par défaut:
➥ l’heure de début de prélèvement soit 00:00,
➥ la durée de prélèvement soit 24h
➥ un temps de répétition (Sample Repeat Time) de 24h de façon à échantillonner toutes les 24h
Valider la configuration par <ENTER>. L’écran affiche alors un message de confirmation auquel il faut répondre en appuyant sur la touche “ F1:Yes ” puis sur n’importe quelle touche.

II. Recommandations pour la manipulation des filtres:

❶ Toute manipulation de filtres (mise en place dans les cassettes porte-filtres, stockage dans les boîtes de transport individuelles) doit se faire dans un local propre, à environnement stable (pas de forte variation de température ou d’humidité).

❷ Manipuler les filtres avec des pinces à embouts lisses (non crantés).

❸ Ne pas mettre de repère sur les filtres. L’identification des filtres sera apposée sur la boîte de transport individuelle.

❹ Les porte-filtres doivent être propres visuellement. Un nettoyage à l’air comprimé sec est suffisant.

III. Procédure concernant le prélèvement

III.1 Débit de prélèvement et configuration du préleveur

Le débit de prélèvement est fixé à 1 $m^3.h^{-1}$ quelles que soient les conditions ambiantes de température et de pression. Cette condition correspond au mode de fonctionnement de la tête utilisée (tête PM_{10} d’origine américaine).
Vérifier la configuration du préleveur:
- L’appareil est en mode “ Stop operating ” (cf. figure 1). Appuyer sur la touche <F5> pour faire apparaître l’écran “ System Setup ” (cf. figure 3)

System Setup				
Average Temp:	99	Standard Temp:	00	
Average Pres:	999	Standard Pres:	760	
Date Form:	01:01:99	Average Time:	000	
Time Form:	13:00:00			
Curr Time:	17:15:00			
Curr Date:	27:04:99			
StCode				

Figure 3: écran “ System Setup ”

Les paramètres “ Average Temp ” et “ Average Pres ” doivent être fixés respectivement à 99 et 999 afin que le débit du préleveur soit asservi aux mesures des capteurs de température et de pression de l’appareil.

Les paramètres “ Standard Temp ” et “ Standard Pres ” doivent être respectivement fixés à 00 et 760 (conditions normales de température et de pression: 0°C et 760 mmHg)

III.2 Préparation des blancs

Transmettre au laboratoire d’analyse 2 témoins par série de 15 filtres:
➥ un “ blanc laboratoire ”: filtre vierge conservé dans le local de manipulation des filtres dans sa boîte de transport individuelle fermée
➥ un “ blanc terrain ”: filtre vierge dans une cassette porte-filtre, accompagnant les filtres à exposer et soumis à la procédure décrite au paragraphe III.2
Préparer en laboratoire un magasin de 16 porte-filtres munis de filtres, **le premier porte-filtre constituant le “ blanc terrain ”**. Ce magasin est le “ magasin de réserve ”.
Le “ magasin de stockage ” désigne le magasin vide où seront récupérés les filtres empoussiérés. A chaque relevé de série de filtres, vous pourrez utiliser le “ magasin de réserve ” vide comme “ magasin de stockage ”, le piston interne étant en position haute.
Compte tenu du nombre de filtres, à chaque relevé de série de filtres, le préleveur sera en train d’effectuer le dernier prélèvement sur le dernier filtre de la série.

III.3 Procédure à appliquer sur le site de prélèvement

La procédure à suivre est décrite par le synoptique suivant:

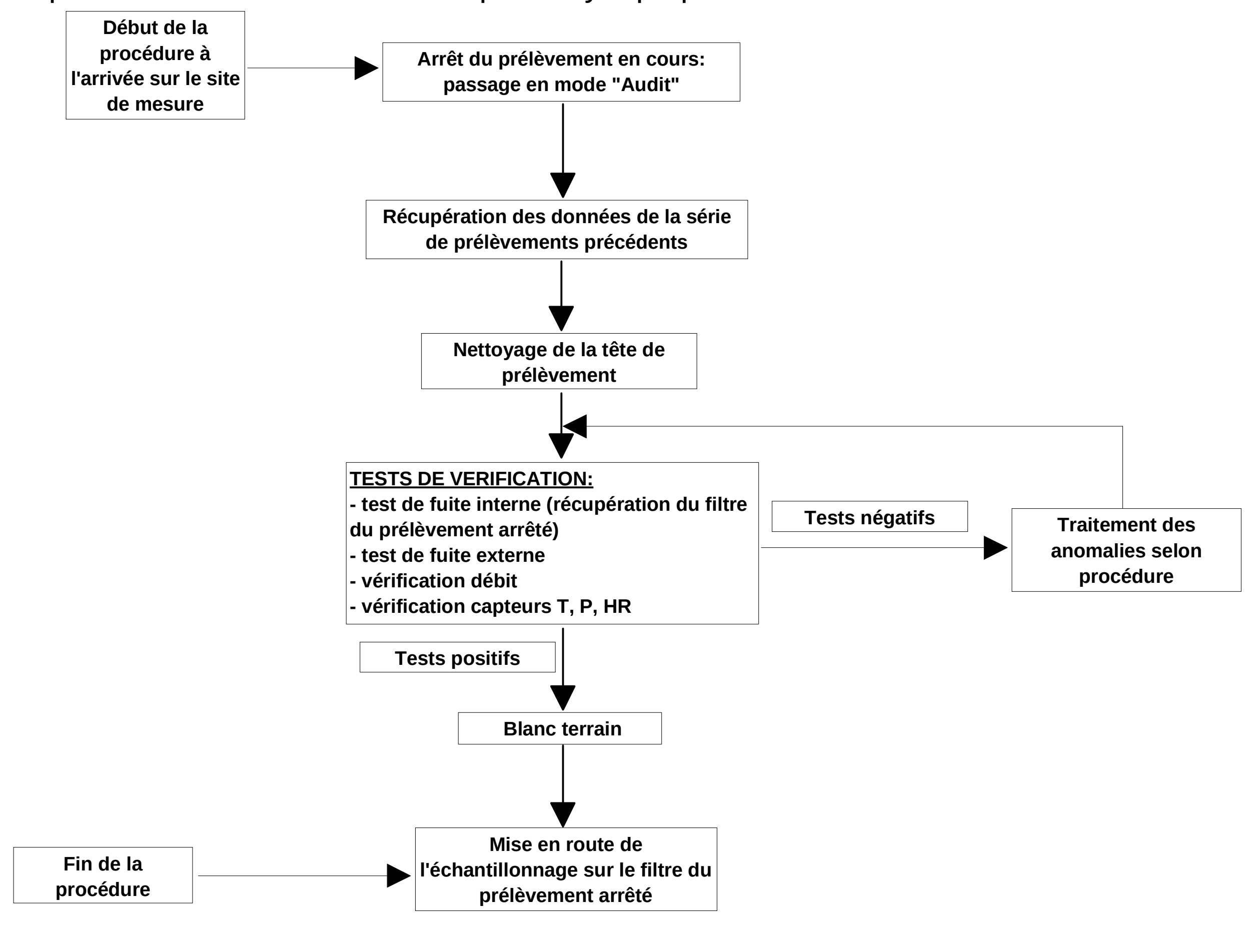


Figure 4: synoptique de procédure à appliquer sur site

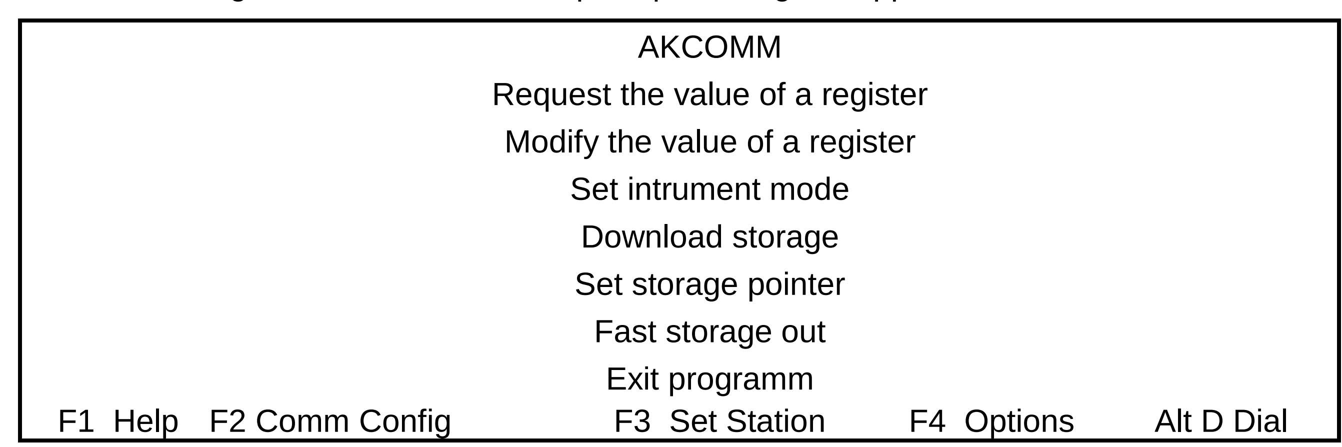
III.3.1 Récupération des données

Cette procédure s'applique pour une arrivée après la fin du dernier prélèvement. Vous munir d'un PC portable avec le logiciel de communication AKCOMM et le câble RS232 fournis avec le Partisol Plus.

- L'appareil est en mode " Sampling ", en cours d'échantillonnage sur le dernier filtre de la série précédente. Appuyer sur la touche <STOP> pour arrêter le prélèvement. Choisir le mode " Audit " en appuyant sur la touche <F1>. L'appareil demande alors quel type de test vous désirez effectuer (test de fuite ou audit de paramètres). Appuyer sur n'importe quelle touche pour revenir à l'écran principal (cf. figure 1).

- Connecter votre PC sur le préleveur à l'aide du câble RS232. Récupérer les données relatives à la série de prélèvements venant d'être effectués selon la procédure suivante:

❶ Lancer le logiciel AKCOMM, l'écran principal du logiciel apparaît:



AKCOMM

Request the value of a register

Modify the value of a register

Set intrument mode

Download storage

Set storage pointer

Fast storage out

Exit programm

F1 Help F2 Comm Config F3 Set Station F4 Options Alt D Dial

Figure 5: Ecran principal du logiciel AKCOMM

- A l'aide des touches <↑> et < ↓> du PC, sélectionner la commande “ Modify the value of a register ” et valider par <ENTER>.
Entrer la valeur **31** et valider par <ENTER> (code PRC de fichier enregistré)
Entrer la valeur **0** et valider par <ENTER> (le fichier sélectionné est de type “ Filter Data ”)
S'assurer que l'action a bien été effectuée (affichage du message “ Value of PRC31 was changed ”).

❷ A partir de l'écran principal, à l'aide des touches <↑> et < ↓> du PC, sélectionner la commande “ Download storage ” et valider par <ENTER>.

- Taper A puis valider par <ENTER> afin de récupérer toutes les données enregistrées depuis le dernier déchargement de données.

- Rentrer un nom de fichier de sauvegarde avec une extension .cfg ou csv si vous traitez les données sous Excel (ex: prelev02.cfg) puis valider par <ENTER>. Les données sont alors transférées sur votre PC. Extraire de ces données les paramètres demandés au paragraphe IV.

- Une fois le transfert effectué, déconnecter votre PC et le câble RS232

Il convient de rappeler qu'à l'arrêt du dernier prélèvement, le dernier porte-filtre est toujours en position d'échantillonnage malgré l'arrêt de la pompe. Il ne faut donc pas oublier de le récupérer avant d'oter le magasin de stockage des filtres empoussiérés. Cette récupération est effectuée lors des tests de vérification des paramètres d'échantillonnage.

Les données relatives à l'échantillonage en cours ne seront récupérées qu'à la prochaine relève de filtres. En fonction du résultat du contrôle des paramètres d'échantillonnage, les données relatives à ce prélèvement correspondront à une ou deux lignes d'enregistrement.

III.3.2 Nettoyage de la tête de prélèvement

Le nettoyage de la tête de prélèvement est à effectuer à chaque changement de série de 14 filtres donc tous les 14 jours. La procédure est décrite dans le manuel d'utilisation en anglais page H-1 appendix H “ Maintenance of inlets ”. Après le

nettoyage de l'intérieur de la tête, il est recommandé de graisser avec le doigt la paroi interne à l'aide de graisse silicone en pâte:
ex: **graisse pour couvercle de dessicateur de laboratoire**
Marque: **SILBIONE SILICONES (Usines Silicones BP22 69191 St FONS)**
Caractéristiques: **Silicone en Pâte**
Référence: **PATE 70428**

III.3.3 Tests de vérification

Les tests de vérification sont à effectuer à chaque changement de série de 15 filtres donc tous les 15 jours. Ils correspondent aux routines de maintenance intégrées dans le préleveur et décrites dans le manuel d'utilisation page 63 section 10 " Maintenance de routine et procédures de vérification ".
Les tolérances sont rappelées dans le tableau suivant:

Contrôle effectué	**Tolérance**
Test de fuite externe	$\Delta P \leq 25$ mmHg/min
Test de fuite interne	$\Delta P \leq 140$ mmHg/min
Vérification du débit	± 4%
Vérification Tambiante	± 2°C
Vérification Pambiante	± 10 mmHg
Vérification HR ambiante	± 1,5%

Figure 4: Tolérances sur les paramètres d'échantillonnage du préleveur

Les tests sont à effectuer en mode " Audit " (cf. figure5) dans l'ordre suivant:

Audit				
Filt Temp: 15.5			Set Flow: 16.7	
Amb Temp: 15.6			Cur Flow: 16.68	
Ampb Pres: 760			FTS Pres: 0.00	
Amb %RH: 75			FTS Flow: 0.00	
			FTS Const m: 0.000	
Timer:			FTS Conts b: 0.000	
Help	Pump	Valve	FiltAdv	LeakChk

Figure 5: écran " Audit "

❶ Tests de fuite

➥ test de fuite interne: page 66 du manuel, paragraphe 10.1.7 " Test de fuite interne " à effectuer avec le disque plein fourni avec l'appareil.
Ce test vous permet de récupérer le dernier filtre de la série de prélèvements précédents. Le mettre dans le magasin de réserve après le filtre " Blanc Terrain ".

➥ test de fuite externe: page 65 du manuel, paragraphe 10.1.5 " Test de fuite externe " à effectuer avec un porte-filtre muni d'un filtre de prélèvement et l'adaptateur du fournisseur. Il est conseillé de laisser ce porte-filtre dans l'enceinte du préleveur, face de collecte protégé pour éviter toute pollution (ex: avec un couvercle de boîte de Pétri).

❷ Vérification du débit à l'aide d'un moyen de comparaison portable
- page 66 du manuel, paragraphe 10.1.6 " Vérification du débit ". Le porte-filtre avec son filtre utilisé au point ❶ est toujours en position d'échantillonnage

❸ Vérification des capteurs de température et de pression ambiantes à l'aide de moyens de comparaison portables
- page 64 du manuel, paragraphe 10.1.1 " Vérification de la température Ambient Air Temp "
- page 64 du manuel, paragraphe 10.1.3 " Vérification de la pression ambiante "

❹ Vérification du capteur d'humidité relative HR ambiante
- page 64 du manuel, paragraphe 10.1.4 " Vérification de l'humidité relative ambiante "

En cas de non respect de tolérances, il conviendra de se référer à la section 11 page 67 " Procédures de calibration " du manuel de l'appareil.
Ces procédures nécessitent de sortir du mode " Audit " en appuyant sur la touche <STOP>. L'appareil se remet alors en mode " RUN " (échantillonnage). Appuyer une nouvelle fois sur <STOP>. Le dernier prélèvement est alors arrêté définitivement et les données relatives sont figées.

Une fois les tests de vérification terminés, vous pouvez passer au démarrage de la prochaine série de prélèvements. Le 2ème porte-filtre avec son filtre utilisé au point ❶ est toujours en position d'échantillonnage

III.3.4 Programmation

2 cas de figures se présentent:

❶ Les tests de vérification de paramètres d'échantillonnage sont corrects. L'appareil est toujours en mode " Audit " (cf figure 5).
- Insérer le magasin de réserve dans le préleveur. De haut en bas, l'ordre des filtres est " Blanc terrain ", " Filtre ayant échantillonné en début de journée ", " Filtres vierges ".
- Appuyer sur la touche F4 <FiltAdv> afin de récupérer le porte-filtre ayant servi au test de fuite externe et au contrôle du débit. Le filtre en position d'échantillonnage est le " Blanc Terrain ".
- Placer le magasin de stockage vide dans son logement. Veiller à ce que le piston interne soit en position haute pour éviter un retournement de porte-filtre lors d'un changement.
- Appuyer à nouveau sur la touche F4 <FiltAdv> pour faire passer le " Blanc terrain " dans le magasin de stockage. Le " blanc terrain " est ainsi récupéré. C'est le premier porte-filtre dans le magasin de stockage en partant du bas. Le filtre en position d'échantillonnage est le filtre dont vous avez arrêté le prélèvement en arrivant sur le site.
- Appuyer sur la touche <ESC> pour revenir à l'écran principal (cf. figure 1)
- Appuyer sur la touche <RUN> pour recommencer le prélèvement.

Il est à noter que le prélèvement sera amputé du temps nécessaire aux contrôles des paramètres.

❷ Certains paramètres d'échantillonnage ont nécessité d'être réajustés. L'appareil est donc en mode “ Stop operating ” (cf. figure 1). Appuyer sur la touche <MENU> pour faire apparaître l'écran “ Master Menu ” (cf. figure 6)

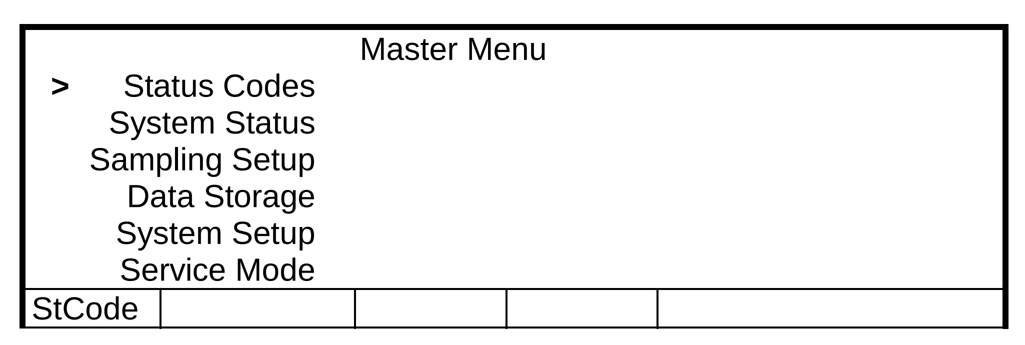


Figure 6: écran “ Master Menu ”

- Insérer le magasin de réserve dans le préleveur.

- Utiliser les flèches de déplacement (↑ ↓) pour déplacer le curseur **>** jusqu'à la ligne intitulée “ Service Mode ”. Presser <ENTER>. L'appareil demande alors une confirmation de demande d'accès au mode “ Services ”. Appuyer sur la touche F4 <Yes> pour afficher l'écran “ Service Menu ” (cf. figure 7):

Service Menu

System Maintenance Routines
> Manual Motion Tests
Calibration / Audit
Low Level System Info
Exit Service Mode

Leak Check	Audit			

Figure 7: écran “ Services Menu ”

- Utiliser les flèches de déplacement (↑ ↓) pour déplacer le curseur **>** jusqu'à la ligne intitulée “ Manual Motion Tests ”. Appuyer sur la touche F4 <Filt Exch> pour afficher l'écran “ Filter Exchange ” (cf. figure 8):

Filter Exchange Step:- - - - -

Valves				1	2
Pressure:	OFF	Pump: OFF	NewFilt:	OFF	OFF
Shuttle:	OFF		LiftUp:	ON	OFF
MagPres:	OFF	Shuttle	LiftDn:	OFF	OFF
LiftPush:	OFF	Rdy: ON	PushDn:	ON	OFF
PushPres:	OFF	Ext: OFF	PushUp:	OFF	OFF

ON/OFF	AmbFilt	FlowVal	Start	Misc	

Figure 8: écran “ Services Menu ”

- Appuyer sur la touche F4 <Start> commandant le passage du premier porte filtre (le “ Blanc terrain ”) depuis le magasin de réserve en position d'échantillonnage. Vous pouvez alors récupérer le porte-filtre avec son filtre ayant servi à la vérification du débit d'échantillonnage.

- Revenir à l’écran “ Services Menu ” en appuyant sur la touche <MENU>. Utiliser les flèches de déplacement (↑ ↓) pour déplacer le curseur **>** jusqu’à la ligne intitulée “ Exit Service Mode ”. Appuyer sur <ENTER>. Le préleveur retourne alors sur sa configuration de fonctionnement habituelle.

- Placer le magasin de stockage vide dans son logement. Veiller à ce que le piston interne soit en position haute pour éviter un retournement de porte-filtre lors d’un changement. Programmer la séquence de prélèvement du filtre n°1 de votre série. Le programme d’échantillonnage est à effectuer en mode “ Basic Sampling ”
Cette programmation est utilisée pour 2 objectifs:
a) récupérer le “ Blanc Terrain ” dans le magasin de stockage

b) lancer le premier échantillonnage sur le filtre ayant déjà prélevé, ceci afin de terminer la journée de prélèvement. Il est à noter que ce prélèvement se fera sur moins de 24 h et que 2 lignes de données lui correspondront dans le fichier de récupération de données de l’appareil

- A partir de l’écran principal (cf. figure 1), presser la touche F5 <Setup> pour accéder à l’écran “ Sample Setup ” et aux caractéristiques de programmation par défaut de votre séquence de prélèvements (cf. figure 9)

Sample Definition Method:			_ Basic	
Default Sample Start Time:			00:00	
Default Sample Duration:			24:00	
Default Sample Repeat Time:			24:00	
Default Filter Type:			P	
Sample Flow Rate:			16.7	
Flow Error Mode: Err			Separators: No	
Help	SetEPA			System

Figure 9: écran “ Sample Setup ”

- vérifier qu’elles sont correctes. Appuyer sur la touche <ESC> pour revenir à l’écran principal (cf. figure 1). Appuyer sur la touche <F3: FiltSet> pour accéder à l’écran “ Basic Sampling ”(cf. figure 10):

Stat: OK		Filter Setup		Mode: Stop
Start date:	28/04/99			
The Current Time is:	11:26	27/04/99		
Sample start at:	00:00	27/04/99		
Each sample will	collect for	24:00 hours		
Help	+ day	next day	FiltLst	

Figure 10: écran affiché en mode “ Basic Sampling ”

Cet écran permet de programmer votre premier prélèvement
- En mode <EDIT>, remettre la date du jour comme date de début de votre premier prélèvement:
Exemple: Nous sommes le 27/04/99, il est 11h26. La date de début de prélèvement est annoncée au 28/07/99. Cette date est à modifier (cf. figure 10)

- Valider ce changement par <ENTER>. L’appareil avertit alors que le premier prélèvement se fera de manière incomplète par rapport à la configuration de base (prélèvement de 24 heures). Appuyer sur n’importe quelle touche et repasser à l’écran “ Basic Sampling ”. Appuyer sur la touche <ESC> pour revenir à l’écran principal.
- Appuyer sur la touche <RUN> pour lancer l’échantillonnage. Le préleveur fait passer le porte-filtre “ Blanc Terrain ” dans le magasin de stockage et commence à échantillonner sur le premier filtre. Le “ blanc terrain ” est ainsi récupéré. C’est le premier porte-filtre dans le magasin de stockage en partant du bas.

Le premier filtre échantillonnera sur une durée inférieure à 24 heures. La programmation par défaut sera reprise par le préleveur dès le deuxième filtre.

IV. Tableau de données

L’objectif est d’obtenir un tableau de données global sous format informatique. A un tableau correspond une série de prélèvement (soit 14 jours). Le format informatique adopté est le format EXCEL. Un exemple de tableau vous est donné en annexe et sous disquette informatique

❶ Remplir l’en-tête du tableau de données (cf. figure 11)

Réseau:	**Test fuite externe: OK**
Site de mesure:	**Test fuite interne: OK**
Type de préleveur: R&P Partisol Plus	**Test débit: OK**
N° de série du préleveur: 12341	**Test Tamb / Pamb: OK**
Heure de changement de filtre: 00h00	**Test HR: décalé +3%→ corrigé**

Figure 11: exemple d’en-tête de tableau de données

❷ Le fichier de données brutes du préleveur (cf. paragraphe III.3.1) est une succession de lignes. Pour des raisons de commodité, il est préférable d’organiser ces données en colonnes.
A partir du fichier de données brutes, extraire les paramètres suivants:
- Numéro d’identification du filtre ID
- Numéro d’identification de la cassette ID
- Date de début d’échantillonnage réelle
- Date de fin d’échantillonnage réelle
- Durée d’échantillonnage totale
- Débit moyen (L/min)
- Coefficient de variation du débit
- Volume échantillonné (Nm^3)
- Température ambiante mini (°C)
- Température ambiante moyenne (°C)
- Température ambiante maxi (°C)
- Pression ambiante mini (mmHg)
- Pression ambiante moyenne (mmHg)
- Pression ambiante maxi (mmHg)

- Codes d’état
- Durée d’échantillonnage valide
- Débit mini (L/min)
- Débit maxi (L/min)
- Humidité relative ambiante mini (%)
- Humidité relative ambiante moyenne (%)
- Humidité relative ambiante maxi (%)
- Date de(s) la coupure(s) secteur
- Heure de(s) la coupure(s) secteur

❸ Compléter avec les données extraites en ❷, les résultats du laboratoire d’analyses et les données météorologiques le tableau de données final (cf. exemple en annexe) selon l’organisation suivante:

N° ligne	Donnée	Origine de la donnée
1	Numéro d'identification du filtre ID	Extrait du fichier préleveur
2	Numéro d'identification de la cassette ID	Extrait du fichier préleveur
3	Date de début d'échantillonnage réelle	Extrait du fichier préleveur
4	Date de fin d'échantillonnage réelle	Extrait du fichier préleveur
5	Durée d'échantillonnage totale	Extrait du fichier préleveur
6	Durée d'échantillonnage valide	Extrait du fichier préleveur
7	Débit moyen (L/min)	Extrait du fichier préleveur
8	Coefficient de variation du débit	Extrait du fichier préleveur
9	Volume échantillonné (Nm^3)	Extrait du fichier préleveur
10	Température ambiante mini	Extrait du fichier préleveur
11	Température ambiante moyenne	Extrait du fichier préleveur
12	Température ambiante maxi	Extrait du fichier préleveur
13	Pression ambiante mini	Extrait du fichier préleveur
14	Pression ambiante moyenne	Extrait du fichier préleveur
15	Pression ambiante maxi	Extrait du fichier préleveur
16	Codes d'état	Extrait du fichier préleveur
17	Durée d'échantillonnage valide	Extrait du fichier préleveur
18	Débit mini	Extrait du fichier préleveur
19	Débit maxi	Extrait du fichier préleveur
20	Humidité relative ambiante min	Extrait du fichier préleveur
21	Humidité relative ambiante moyenne	Extrait du fichier préleveur
22	Humidité relative ambiante mini	Extrait du fichier préleveur
23	Date de(s) la coupure(s) secteur	Extrait du fichier préleveur
24	Heure de(s) la coupure(s) secteur	Extrait du fichier préleveur
25	As (ng/filtre)	Laboratoire d'analyses
26	As (ng/m^3)	Calcul [(a)]
27	Cd (ng/filtre)	Laboratoire d'analyses
28	Cd (ng/m^3)	Calcul [(a)]
29	Ni (ng/filtre)	Laboratoire d'analyses
30	Ni (ng/m^3)	Calcul [(a)]
31	Pb (ng/filtre)	Laboratoire d'analyses
32	Pb (ng/m^3)	Calcul [(a)]
33	Direction vents dominants [(b)]	Météo réseau
34	Hauteur de pluie journalière (mm)	Météo réseau

Figure 12: Organisation du tableau de données

(a): Formule de calcul de la concentration massique de l'élément métallique:

$$[\text{élément en ng/Nm}^3] = \frac{[\text{élément en ng/filtre}]}{\text{volume échantillonné (en Normaux m}^3)}$$

(b): Direction de provenance du vent la plus fréquente de la journée: N (Nord), E (est) , S (sud), Ouest (W)

❹ Effectuer une copie sur disquette du tableau de données. **Envoyer la disquette contenant ce tableau ainsi que le fichier de données associés à:**
François MATHE
Ecole des Mines de Douai - Département Chimie et Environnement
941 rue Charles Bourseul
BP 838
59508 Douai Cédex

4 ANNEXE N°3

Recommandations concernant l'échantillonnage à l'aide du préleveur HVS DIGITEL DA80 et la récupération des données

I. Remarques préliminaires

Les caractéristiques des filtres à utiliser sont:

Marque: **INFILTEC**
Type: **Filtre UMEG**
Caractéristiques: **Filtre en fibres de quartz, ∅ 150 mm**
Référence: **filtres QF conformes norme DIN 24184**
INFILTEC Filtervertriebs- und Verfahrenstechnik Ges.mbH
Alte Rheinhäuser Str.8 , D-67346 Speyer
Telefon: 06232/24023, Telefax: 06232/24025

❷ Pour le transport de filtres, il convient d'utiliser le coffret de transport pour filtres fourni avec le préleveur.

❸ L'heure de début de prélèvement journalier est fixée à 00h00 (minuit). A un prélèvement correspond un jour soit 1440 minutes.
Le programme d'échantillonnage est à effectuer selon le mode opératoire décrit dans le manuel d'instructions du préleveur (paragraphe B.4 page B27) et est rappelé au paragraphe IV du présent document.

II. Recommandations pour la manipulation des filtres:

❶ La manipulation de filtres (mise en place dans les supports de filtres, stockage dans le coffret de transport) doit se faire dans un local propre.

❷ Manipuler les filtres avec des gants de laboratoire

❸ Ne pas mettre de repère sur les filtres. Afin d'identifier correctement le filtre, l'identification des filtres sera apposée sur les supports de filtres.

❹ Les supports de filtres doivent être propres visuellement. Un nettoyage à l'air comprimé sec est suffisant.

III. Procédure concernant le prélèvement

III.1 Débit de prélèvement

Le débit de prélèvement est fixé à 30 $m^3.h^{-1}$ (500 $L.min^{-1}$), ramené aux conditions de température et de pression de l'étalonnage du rotamètre (1013 mbar, 15°C). Cette condition correspond au mode de fonctionnement de la tête utilisée (tête PM_{10} d'origine allemande).

III.2 Vérification de la configuration du préleveur

Il convient de vérifier la configuration du préleveur selon la procédure suivante:

- L'appareil est en arrêt (cf. figure 1). Appuyer sur la touche <MENU> (F) pour faire apparaître l'écran de menu (cf. figure 2)

Ma 06.07.99		10:06:40
Pause	01440	00000
1006 mbar	20,6 Deg.	

Figure 1: écran principal en mode arrêt

0	Language
1	Etats
2	Dém. Programme
3	Paramètres

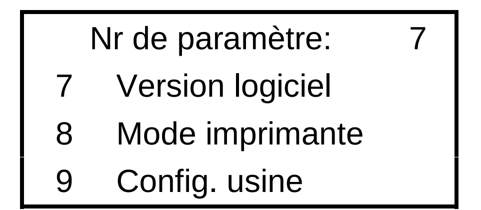
Figure 2: écran de menu

- Appuyer sur la touche <3> pour faire apparaître l'écran de contrôle des paramètres (cf. figures 3 et 3bis):

	Nr de paramètre:	4
4	Date / Heure	
5	Périodes séquences	
6	Mode de fonctionn.	

Figure 3: écran de contrôle des paramètres

- Appuyer sur la touche <→> (B) pour faire défiler les paramètres:



	Nr de paramètre:	7
7	Version logiciel	
8	Mode imprimante	
9	Config. usine	

Figure 3bis: écran de contrôle des paramètres

- Appuyer sur la touche <8> puis sur la touche <ENTREE> pour éditer sur l'imprimante le listing de configuration du préleveur.

Ce listing doit correspondre à l'exemple décrit en figure 4:

06.07.99	14:10:15
Version log.	30.10
Id. Collecteur	000
Chgt filtre surch	arr
Heure coupure	**mar**
Défauts seulement	**mar**
Imp. Chge pompe	**mar**
Chge turbine sup 90%	**mar**
Fluct. Chge turbine [%]:	20
Nbe A/M turbine	arr
Prél. 1j. sur 4	arr
Prot. DIGITEL	mar
Prot. Bavière	arr
Mode Protocole	0
Adresse Prot. Bavière:	310
Nr Id. Prot. Bav.:	
310 Charge Turb.:	
Imp. Etats	mar
T/P comp. active	**mar**
Coef. N valeurs	**mar**
Coef. Val. brutes	**mar**
V [Nm3]	**mar**
V mes [m3]	**mar**
P/T moy. actives	**mar**
Norm T. [°C]:	**0**
Norm P. [mbar]:	**1013**
P non cor. [mbar]:	981
P courante [mbar]:	1017
T courante [°C]:	16,4
Débit [L/min]:	**500**
Mesure du Vent	arr

Figure 4: exemple de listing de configuration de préleveur

En gras est indiquée la configuration de paramètres devant absolument être utilisée dans le cadre de l'opération-pilote. Cette configuration permet l'édition d'un rapport sur l'imprimante à la fin de chaque prélèvement. Ce rapport contient les éléments nécessaires pour compléter le tableau de données demandé au paragraphe V.

Toute correction de configuration s'effectue selon le mode opératoire suivant (cf. manuel d'instructions du préleveur, paragraphe B.4 page B27):

Depuis l'écran principal du DA80 (cf. figure 1):
- Appuyer sur la touche <MENU> (F) pour faire apparaître l'écran de menu (cf. figure 2),
- Appuyer sur la touche <3> pour faire apparaître l'écran de contrôle des paramètres (cf. figures 3 et 3bis),

- Appuyer sur la touche <6> pour faire apparaître l’écran de configuration de préleveur (cf. figure 5):

0	Config. Mémoire
1	Config. Fonct.
2	Config. Prot.

Figure 5: écran de configuration de préleveur

- Appuyer sur la touche <0> pour configurer le mode de configuration de mémoire (lié à la récupération des données) selon l’écran suivant (cf. figure 6):

Carte PC: arr

Figure 6: écran de configuration de mémoire

Si votre préleveur est équipé d’une carte PCMCIA de récupération de données, activer la carte en appuyant sur la touche <0> (la mention “ mar ” apparaît alors). Cela nécessitera de configurer la carte par rapport au préleveur (non détaillé dans ce document)
Si vous laissez la carte en mode “ arr ”, l’imprimante externe est automatiquement activée et les données seront récupérées par listing.

- Appuyer sur la touche <D> (SORTIE) pour revenir à l’écran de mode de fonctionnement (cf. figure 4). Appuyer sur la touche <1> pour faire apparaître l’écran de configuration de fonctionnement (cf. figure 7):

0	Config. générale
1	Comp. Temp.
2	Mesure Vent
3	Id. Collecteur

Figure 7: écran de configuration de fonctionnement

- Appuyer sur la touche <0> pour faire apparaître les paramètres de fonctionnement que vous souhaiter contrôler (cf. figure 8):

Chgt filtre surcharge: arr
Heure coupure: mar
Imp. Mes. Défauts: marr

Figure 8: écran de configuration d’un paramètre

Pour activer (mention “ mar ”) ou désactiver (mention “ arr ”) le paramètre, appuyer sur la touche <0>.
Utiliser les touches <0> à <9> pour les valeurs numériques. Appuyer sur la touche <→> (B) pour faire défiler les paramètres.

La configuration est la suivante:

Chgt filtre surch:	**arr**
Heure coupure:	**mar**
Imp. Mes. Défauts:	**mar**
Imp. charge pompe:	**mar**
Imp. charge > 89%:	**mar**
Var. charge [%]:	**20**
Nbe A/M turbine:	**arr**
Prél. 1j. sur 4:	**arr**
Imp. Etats:	**mar**

- Après contrôle du dernier paramètre (Imp. états), appuyer sur la touche <D> (SORTIE) pour revenir à l'écran de configuration de fonctionnement (cf. figure 7). Appuyer sur la touche <1> (“ Comp. Temp. ”) pour accéder à la configuration des paramètres relatifs au prélèvement. Ces paramètres sont configurés de la manière suivante:

T/P comp. active	**mar**
Coef. Val. brutes	**mar**
Coef. N valeurs	**mar**
V mes [m3]	**mar**
V [Nm3]	**mar**
P/T moy. actives	**mar**
T norm. [°C]:	**00**
P norm. [mbar]:	**1013**
Débit [L/min]:	**0500**
P courante [mbar]:	**1017** (*)

(*): pour ce dernier paramètre, la valeur lue correspond à celle entrée lors du dernier recalage du capteur de pression du HVS. C'est donc à ce stade qu'un nouveau réajustage du capteur peut être effectué à l'aide d'une référence externe.

- Appuyer sur la touche <D> (SORTIE) pour revenir à l'écran de configuration de fonctionnement (cf. figure 7). Appuyer sur la touche <2> (“ Mesure Vent ”) pour désactiver la fonction de capteur météo selon l'écran suivant (cf. figure 9):

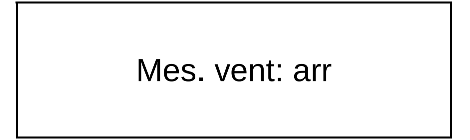


Figure 9: écran de configuration de capteur météo

Si votre préleveur est relié à un anémomètre, activer la fonction en appuyant sur la touche <0> (la mention “ mar ” apparaît alors). Cela nécessitera de configurer le capteur par rapport au préleveur (non détaillé dans ce document)

- Appuyer sur la touche <D> (SORTIE) pour revenir à l'écran de configuration de fonctionnement (cf. figure 6). Appuyer sur la touche <3 (“ Id.collecteur ”) pour donner une identification (20 caractères maxi) à votre HVS selon l'écran suivant (cf. figure 10):

Id. collecteur: arr

Figure 10: écran d'identification du HVS

- Activer la fonction en appuyant sur la touche <0> (la mention “ mar ” apparaît alors). Entrer une identification pour le HVS en caractères alphanumériques (touche <0> pour faire défiler les caractères, touche <→> (B) pour passer au caractère suivant)

- Valider l'identification en appuyant sur la touche <C> (ENTER). Appuyer 2 fois sur la touche <D> (SORTIE) pour faire apparaître l'écran de configuration de préleveur (cf. figure 4). Appuyer sur la touche <2> (“ Config. Prot. ”) pour désactiver en appuyant sur la touche <0> les protocoles intégrés au HVS selon l'écran suivant (cf. figure 11):

Prot. Cogema: arr Prot. Bavière: arr

Figure 11: écran de désactivation de protocoles intégrés

- Appuyer 2 fois sur la touche <D> (SORTIE) pour faire apparaître l'écran de contrôle des paramètres (cf. figures 3 et 3bis). Appuyer sur la touche <→> (B) pour faire défiler les paramètres. Appuyer sur la touche <8> puis sur la touche <ENTREE> pour éditer sur l'imprimante le listing de configuration du préleveur. Ce listing doit correspondre à l'exemple décrit en figure 4.

III.3 Préparation des blancs

Transmettre au laboratoire d'analyse 2 témoins par série de 14 filtres:
➥ un “ blanc laboratoire ”: filtre vierge conservé dans le local de manipulation des filtres dans un support de filtre, à l'intérieur du boîtier de transport.
➥ un “ blanc terrain ”: filtre vierge dans un support de filtre, accompagnant les filtres à exposer et soumis à la procédure décrite au paragraphe III.3.4

Préparer en laboratoire 16 supports de filtres munis de filtres, 1 servant de Blanc de Laboratoire, les 15 autres étant destinés au terrain. **Le premier des 15 supports de filtre apportés sur site constitue le “ blanc terrain ”**.

Compte tenu du nombre de filtres, à chaque relevé de série de filtres, le préleveur sera en train d'effectuer le dernier prélèvement sur le dernier filtre de la série.

III.4 Procédure à appliquer sur le site de prélèvement

Compte tenu du mode de fonctionnement du préleveur DA80, il est impossible de suspendre momentanément un prélèvement et de le remettre en route par la suite. Il conviendra de se rendre sur le site de prélèvement pour le changement de filtres l'après-midi, de façon à ce que le dernier filtre en cours de prélèvement ait échantillonné pendant au moins 12h.

La procédure à suivre est décrite par le synoptique suivant:

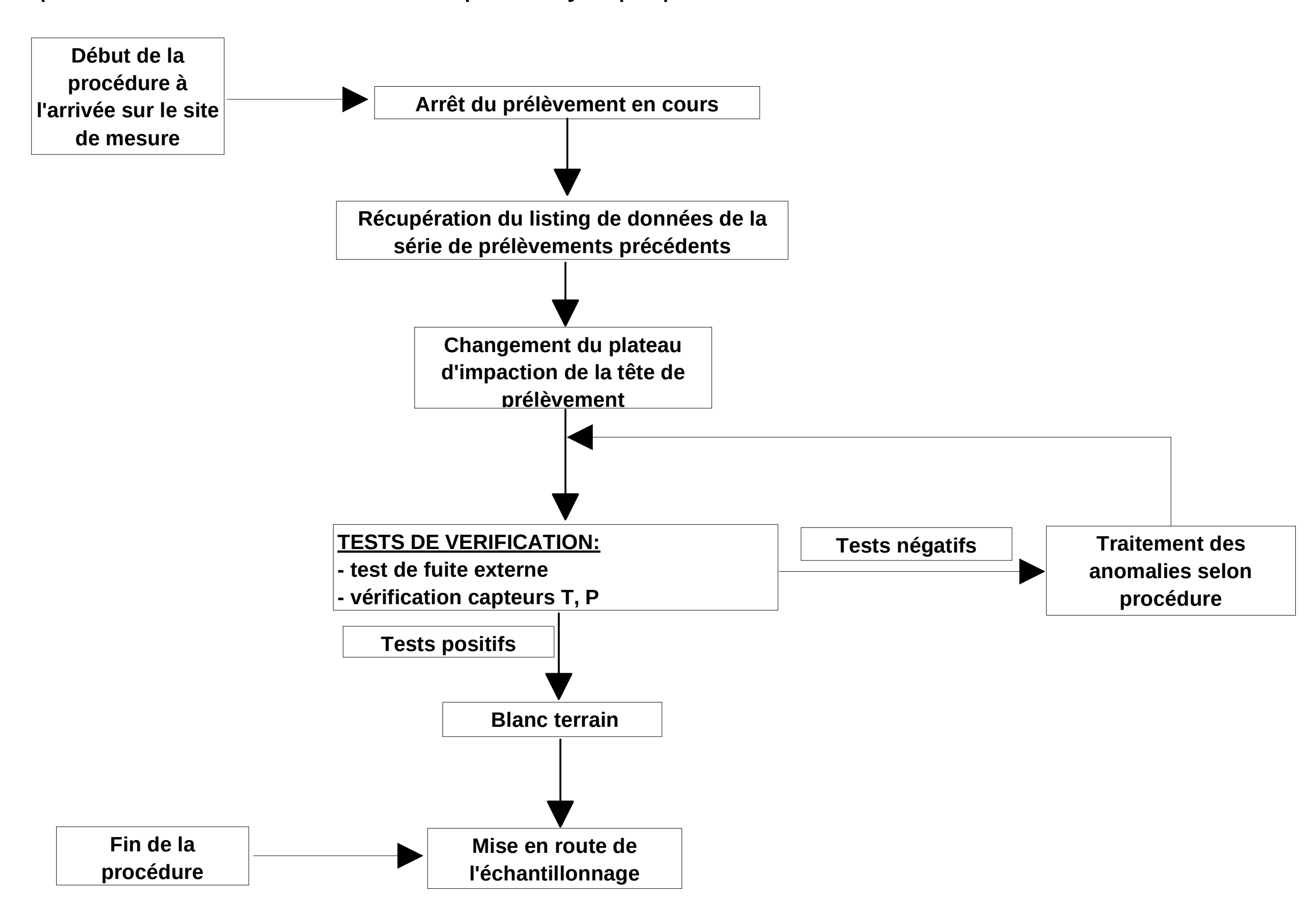


Figure 12: synoptique de procédure à appliquer sur site

III.4.1 Récupération des données

Les données relatives à la dernière série de prélèvements sont disponibles sur papier à partir de l'imprimante externe. Récupérer le listing pour exploitation au poste central. Cette récupération s'effectue selon le mode opératoire suivant:

- Il est nécessaire d'arrêter le prélèvement en cours. L'écran principal suivant est affiché (cf. figure 13):

Ma 20.07.99			10:07:10
Trav.	01440	00889	
1006 mbar	24,1 Deg.		(*)

Figure 13: écran principal (prélèvement en cours)

(*): cette dernière est affichée en alternance avec les états du préleveur

- Appuyer sur la touche <MENU> (F) pour faire apparaître l'écran de menu (cf. figure 2).

- Appuyer sur la touche <3> pour faire apparaître l'écran de contrôle des paramètres (cf. figure 3).

- Appuyer sur la touche <5> (“ Périodes séquences ”). A l'aide des touches <0>, <A> et <B>, donner la valeur **00000** au paramètre “ **Trav.** ” et valider en appuyant sur la touche <ENTREE>. La turbine s'arrête et le flotteur retombe à zéro. L'imprimante édite le rapport du dernier prélèvement. Vous pouvez alors récupérer le listing pour la totalité des prélèvements.

- Revenir à l'écran principal (cf. figure 1) en appuyant 3 fois sur la touche <D> (SORTIE).

III.4.2 Nettoyage de la tête de prélèvement

Le nettoyage du plateau d'impaction de la tête de prélèvement est à effectuer à chaque changement de série de filtres. Pour des raisons pratiques, il s'avère utile de disposer d'un plateau d'impaction de rechange déjà graissé. Il est recommandé d'utiliser de la graisse silicone en pâte:
ex: **graisse pour couvercle de dessicateur de laboratoire**
Marque: **SILBIONE SILICONES (Usines Silicones BP22 69191 St FONS)**
Caractéristiques: **Silicone en Pâte**
Référence: **PATE 70428**

III.4.3 Tests de vérification

Les tests de vérification sont à effectuer à chaque changement de série de filtres donc tous les 15 jours.

Les tolérances sont rappelées dans le tableau suivant:

Contrôle effectué	Tolérance
Test de fuite	retour à zéro du flotteur
Vérification capteur T	± 3°C
Vérification capteur P	± 10 mbar

Figure 14: Tolérances sur les paramètres d'échantillonnage du préleveur

❶ Test de fuite

Mettre en route le préleveur avec un filtre en position de prélèvement. Oter la tête de prélèvement du tube de prélèvement. Appliquer la plaque de caoutchouc à l'entrée du tube de prélèvement et appuyer fermement. Le flotteur du rotamètre doit chuter jusqu'à zéro. La charge de la turbine doit atteindre 100%. Un message d'indication de surcharge est alors édité automatiquement sur l'imprimante externe.

❷ Vérification des capteurs de température et de pression à l'aide de moyens de comparaison portables servant de référence.

A titre indicatif, voici une référence de moyens de mesure portables de température, pression atmosphérique et humidité relative ambiantes pour contrôler les capteurs intégrés aux préleveurs:

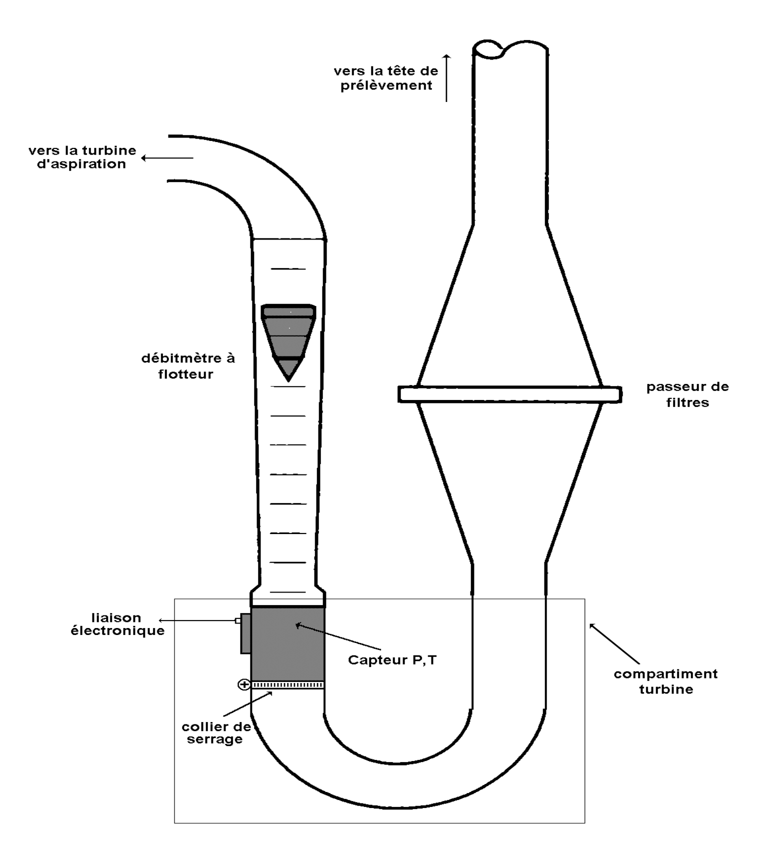
Marque: **TESTO**
Type: **Thermohygromètre + mesure de pression barométrique de l'air**
Référence: **TESTO 445**
Prix: **10725 F HT**

Distributeur:
TESTO Sarl - Immeuble TESTO
19 rue des Maraîchers BP 30100
57602 FORBACH
tél: 03.87.29.29.00

Ces vérifications s'effectuent avec le préleveur en mode “ arrêt ” et en mettant à l'air libre le capteur (P,T) selon la procédure suivante (cf. schéma 1):

- Démonter le panneau d'accès à la turbine situé à la base du DA80
- Desserrer le collier de serrage qui maintient le tuyau flexible à la base du débitmètre à flotteur.
- Placer le capteur portable de référence à l'entrée du cylindre le plus près possible du capteur à vérifier.

La vérification des capteurs de pression et température s'effectue par simple comparaison des valeurs indiquées à l'écran avec les valeurs de votre référence. Un écart supérieur à 10 mbar entraîne la correction du capteur intégré à l'appareil selon la procédure décrite dans le manuel d'instructions. Un écart de température supérieur à ± 3°C entraîne le remplacement sous garantie du capteur par la société Mégatec.



Une fois les tests de vérification terminés, vous pouvez passer à la préparation du Blanc Terrain.

III.4.4 Blanc Terrain

Positionner le filtre vierge dans son support de filtres dans le dispositif de chargement. Appuyer sur la touche <CHANGEMENT MANUEL> de façon à faire passer le filtre dans la chambre de prélèvement. Appuyer à nouveau sur la touche <CHANGEMENT MANUEL>. Le premier filtre à échantillonner se met en position de prélèvement et le Blanc Terrain passe dans la zone de stockage des filtres empoussiérés. Ce filtre sera le premier (à partir du bas) de la série de filtres que vous récupérerez à la prochaine relève.
Une fois le Blanc Terrain effectué, vous pouvez passer au démarrage de la série de prélèvements. Lors du départ du programme, il n'y aura pas de changement de support de filtre pour le premier prélèvement.

IV. Mise en route de la séquence de prélèvement

La séquence de prélèvements débute le lendemain de la relève à 0h00. Le programme d'échantillonnage est à effectuer selon le mode opératoire suivant (cf. manuel d'instructions du préleveur, paragraphe B.4 page B27):

Il est important de noter que le programme d'échantillonnage ne démarrera que si le premier filtre à échantillonner est déjà en position de prélèvement (cf. point III.4.4 “ Blanc Terrain ”).

- L'appareil est en arrêt (cf. figure 1). Appuyer sur la touche <MENU> (F) pour faire apparaître l'écran de programmation (cf. figure 2)

- Appuyer sur la touche <3> pour faire apparaître l'écran de contrôle des paramètres (cf. figures 3).

- Appuyer sur la touche <5> (" Périod.séquences ") pour accéder à l'écran de programmation d'échantillonnage (cf. figure 15):

Atten. :	xxxxx
Trav.:	xxxxx
Pause:	xxxxx

Figure 15: écran de programmation d'échantillonnage

Utiliser les touches <→> et <←> de déplacement ainsi que les touches numériques du clavier. 3 paramètres sont à configurer:

❶ Atten.: xxxxx min. C'est le nombre de minutes (jusqu'à 99999) entre l'heure actuelle et l'heure de début de prélèvement.
Ex: il est 10h15 du matin. Le prélèvement doit débuter le lendemain à 0h00 soit dans 13h45. Le paramètre " Atten. " vaut donc 825 min.
NB: Dans le tableau de données sous Excel fourni sur la disquette, la feuille " calcul ''Atten.''" vous permet d'effectuer le calcul automatiquement. (cf. Annexes)

❷ Trav.: xxxxx min. C'est la durée d'échantillonnage en minutes (jusqu'à 99999) . Dans le cas d'un prélèvement journalier, ce paramètre vaut **01440**.

❸ Pause: xxxxx min. C'est le temps d'attente en minutes (jusqu'à 99999) entre deux filtres. Dans le cas de votre campagne, ce paramètre vaut normalement **00000**.

- Appuyer 2 fois sur la touche <D> (SORTIE) pour faire apparaître l'écran de programmation (cf. figure 2). Appuyer alors sur la touche <2> (" Dém. programme "). L'écran principal (cf. figure 1) s'affiche alors. Le préleveur est en mode d'attente jusqu'à l'heure de début de prélèvement.[2]

- Vérifier que les commandes " Changeur arrêté " et " Turbine arrêtée " (boutons sur la gauche du clavier alphanumérique) soient désactivées (boutons en position HAUTE).

V. Tableau de données

L'objectif est d'obtenir un tableau de données global sous format informatique. A un tableau correspond une série de prélèvement (soit 14 jours). Le format informatique adopté est le format EXCEL. Un exemple de tableau vous est donné en annexe et sous disquette informatique

❶ Remplir l'en-tête du tableau de données (cf. figure 16):

Réseau:	**Site de mesure:**
Type de préleveur: DIGITEL DA80	**N° de série du préleveur: 12341**
Heure de changement de filtre: 00h00	
Test fuite: OK	**Test Tamb / Pamb: OK**

Figure 16: exemple d'en-tête de tableau de données

❷ A partir du listing de données issu de l'imprimante externe, extraire pour chaque filtre les paramètres suivants:
- Date de début de période d'échantillonnage
- Durée réelle du cycle de prélèvement (min)
- Pression moyenne du cycle de prélèvement (mbar)
- Température moyenne du cycle de prélèvement (°C)
- Coefficient de correction de débit à (T,P) moyens du cycle (" k (coef débit) ")
- Coefficient de correction de débit standard (" k (0/1013) ")
- Volume prélevé à (T,P) moyens du cycle (m^3)
- Volume normal prélevé lors du cycle de prélèvement (Nm^3)
- Message de défaut apparu en cours de cycle de prélèvement

❸ Compléter avec les données extraites en ❷, les résultats du laboratoire d'analyses et les données météorologiques le tableau de données final (cf. exemple en annexe) selon l'organisation suivante:

N° ligne	Donnée	Origine de la donnée
1	Numéro du filtre	Choix réseau
2	Date de changement de filtre	Extrait du listing préleveur
3	Durée réelle du cycle (min)	Extrait du listing préleveur
4	Pression moyenne du cycle (mbar)	Extrait du listing préleveur
5	Température moyenne du cycle (°C)	Extrait du listing préleveur
6	Coefficient de correction de débit à (T,P) moyens du cycle	Extrait du listing préleveur
7	Coefficient de correction de débit standard	Extrait du listing préleveur
8	Volume prélevé à (T,P) moyens du cycle (m^3)	Extrait du listing préleveur
9	Volume normal prélevé lors du cycle (Nm^3)	Extrait du listing préleveur
10	Message de défaut apparu en cours de cycle	Extrait du listing préleveur
11	Date(s) coupure secteur	Extrait du listing préleveur
12	Heure(s) coupure secteur	Extrait du listing préleveur
13	As (ng/filtre) [a]	Laboratoire d'analyses
14	As (ng/m^3)	Calcul [b]
15	Cd (ng/filtre) [a]	Laboratoire d'analyses
16	Cd (ng/m^3)	Calcul [b]
17	Ni (ng/filtre) [a]	Laboratoire d'analyses
18	Ni (ng/m^3)	Calcul [b]
19	Pb (ng/filtre) [a]	Laboratoire d'analyses
20	Pb (ng/m^3)	Calcul [b]
21	Direction vents dominants [c]	Météo réseau
22	Hauteur de pluie journalière (mm)	Météo réseau

Figure 17: Organisation du tableau de données

(a): Dans le cas où l'analyse est effectuée sur une partie du filtre, seul le résultat pour la totalité du filtre est à indiquer

(b): Formule de calcul de la concentration massique de l'élément métallique:

$$[\text{élément en ng/Nm}^3] = \frac{[\text{élément en ng/filtre}]}{\text{volume échantillonné (en Normaux m}^3\text{)}}$$

(c): Direction de provenance du vent la plus fréquente de la journée: N (Nord), E (est) , S (sud), Ouest (W)

❹ Effectuer une copie sur disquette du tableau de données. **Envoyer la disquette contenant ce tableau ainsi que le fichier de données associés à:**
François MATHE
Ecole des Mines de Douai - Département Chimie et Environnement
941 rue Charles Bourseul
BP 838
59508 Douai Cédex

ANNEXE N°4

Références des filtres, conditions de mise en solution, techniques analytiques de la phase pilote

Tableau 1: Description des filtres utilisés avec le préleveur LVS

Nature	Marque	Référence	Efficacité de collecte (%)	Taille de pores
Téflon	Gelman	Zefluor P5PJ 047	> 99,9 (1)	2 µm
Nitrate de cellulose	Sartorius	SM 11304-47-N	> 99 (2)	0,8 µm
Fibres de quartz	Infiltec	QF 150 25	> 99,9 (3)	ND (2)

Tableau 2: Description des filtres utilisés avec le préleveur HVS

Nature	Marque	Référence	Efficacité de collecte (%)	Taille de pores
Nitrate de cellulose	Sartorius	SM 11304-150	ND (4)	3 µm
Fibres de quartz	Infiltec	QF 150 25	> 99,9 (3)	ND (2)

(1) L'efficacité de rétention de la membrane Gelman Zefluor en téflon est définie selon la norme US ASTM D-2986-71. Elle est déclarée supérieure à 99,9%. Cette norme définit l'efficacité de rétention en nombre d'un filtre par rapport à un aérosol de Di Octyl Phtalate monodispersé à 0,3 µm.

(2) Selon la norme NF X 43-021 "Prélèvement sur filtre des matières particulaires en suspension dans l'air ambiant - Appareillage automatique séquentiel"

(3) L'efficacité de rétention du filtre en fibres de quartz Infiltec est définie par rapport à la norme DIN 24184. Elle est déclarée supérieure à 99,9%. Cette norme définit l'efficacité de rétention en masse d'un filtre par rapport à un aérosol d'huile de paraffine polydispersé (diamètre < 1µm, maximum entre 0,3 et 0,5 µm).

(4) Non Déterminé

Tableau 3 : Minéralisation des filtres de diamètre 47 mm

	CEREGE	EMD	LCPP	LMR	UMEG
Nature filtre	Téflon	Téflon	Téflon N. Cellulose	Téflon	Fibre de Quartz
Minéralisation	Micro-ondes Milieu fermé	P. chauffante Milieu ouvert	Micro-ondes Milieu ouvert	P. chauffante Milieu ouvert	P. Chauffante Milieu ouvert
Acides	Eau régale (6 ml)	Eau régale (6 ml)	Eau régale (6 ml)	Eau régale (6 ml)	$HF/H_2O_2/$ $HNO_3/HClO_3$
Température ou Puissance maximale	1200 W	100 °C	60 W	100 °C	130 °C
Réfrigérant	-	air	air	air	non
Durée de minéralisation	30 mn	2 h	13 mn	2 h	12 h (en moyenne)
Volume final	25 ml	25 ml	25 ml	25 ml	eq. 100 ml
Minéralisation pour As	non	oui	non	oui	non
Réduction de As	non	oui	oui	oui	non

Tableau 4 : Minéralisation des filtres 150 mm

	LCPP	UMEG
Nature filtre	N. Cellulose Fibre de quartz	Fibre de Quartz
Minéralisation	Micro-ondes Milieu ouvert	Plaque chauffante Milieu ouvert
Acides	Eau régale (27 - 36 ml)	$HF/H_2O_2/HNO_3/HClO_4$ (2/2/5/0,5 ml)
Température ou Puissance	60 W	130 °C
Réfrigérant	air	non
Durée de minéralisation	30 mn	12 h
Volume final	50 ml	eq. 100 ml
Réduction de As	oui	non
Traitement supplémentaire	filtration de l'échantillon liquide pour les filtres en fibre de quartz	

Tableau 5 : Techniques analytiques de chaque laboratoire et limites de détection des méthodes (ng/m^3)

	Valeur limite	CEREGE LVS	EMD LVS	LCPP LVS	LCPP HVS	Rouen LVS	UMEG LVS	UMEG HVS
As	4 - 13		0,1 HS/AFS	0,3	0,02	0,1 SH/SFA	0,8	0,3
				HS/AAS			ICP-MS	
Cd	5	0,07 GFAAS	0,15 ICP-AES (USN)	0,3	0,02	0,1 GFAAS	0,3	0,1
				GFAAS			ICP-MS	
Ni	10 - 50	9 ICP-AES	0,3 ICP-AES (USN)	2,5	0,75	0,3 GFAAS	0,8	0,3
				GFAAS			ICP-MS	
Pb	500	0,4 GFAAS	1,5 ICP-AES (USN)	1	0,3	0,1 GFAAS	0,6	0,2
				GFAAS			ICP-MS	
Définition de LD		3 σ 7 blancs filtres	3 σ 7 blancs filtres	3 σ 7 blancs filtres		3 σ 7 blancs filtres	3 σ 10 blancs filtres	

GFAAS : Spectrométrie d'Absorption Atomique Four
ICP-AES : Spectrométrie d'Emission Atomique Induite par Couplage Plasma
USN : Nébuliseur Ultra-Sonique
HS/AFS : Système Hydrure / Spectrométrie de Fluorescence Atomique
HS/AAS : Système Hydrure / Spectrométrie d'Absorption Atomique
ICP-MS : Spectrométrie de Masse Induite par Couplage Plasma

ANNEXE N°5

Quetionnaire pour choisir un laboratoire



Dpt Chimie et Environnement

Affaire suivie par Antoine ROBACHE
Tel : 03 27 71 26 24
e-mail : robache@ensm-douai.fr

Questionnaire destiné aux laboratoires d'analyse pour la mesure des métaux lourds dans les particules atmosphériques

Dans le cadre d'une directive européenne, les réseaux seront amenés à surveiller quatre métaux lourds (As, Cd, Ni, Pb) dans les particules atmosphériques. Ces particules sont prélevées sur filtres. Les teneurs étant très faibles, ce questionnaire a pour but de faire une première estimation des performances des laboratoires qui seront associés à cette surveillance. Les teneurs recherchées sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de ng / filtre. Le diamètre des filtres varie de 47 à 150 mm.
Les techniques classiquement utilisées sont dites par voie chimique humide et requièrent une préparation préalable de l'échantillon (digestion totale des particules ou extraction des métaux). Les questions suivantes portent sur les étapes de préparation et d'analyse de l'échantillon.

4.1 Préparation de l'échantillon

Pouvez-vous renseigner les paramètres concernant la préparation des échantillons pour une analyse par voie chimique humide ?

Type de chauffage (plaque chauffante, micro-ondes...) : ....

....

Milieu ouvert ou fermé : ....

Utilisation d'un réfrigérant en milieu ouvert ? ....

Durée de la minéralisation : ....

Type, marque et volume des acides utilisés : ....

....

....

Effectuez-vous une préparation complémentaire pour l'analyse de As ? Si oui, laquelle ? ....

....

....

....

Volume final de l'échantillon : ....

4.2 Analyse de l'échantillon

Quels moyens analytiques mettrez vous en œuvre pour l'analyse de As, Cd, Ni et Pb à l'état trace ?

4.2.1 As

Technique analytique : ....

....

Limite de détection (exprimée en ng/filtre) : ....

4.2.2 Cd

Technique analytique : ....

....

Limite de détection (exprimée en ng/filtre) : ....

4.2.3 Ni

Technique analytique : ....

....

Limite de détection (exprimée en ng/filtre) : ....

4.2.4 Pb

Technique analytique : ....

....

Limite de détection (exprimée en ng/filtre) : ....

Quelle définition utilisez-vous pour calculer les limites de détection de vos outils analytiques :...

....

4.3 Expérience du laboratoire

Avez-vous une expérience dans le domaine de la minéralisation de particules (prélevées à l'émission ou dans l'environnement) ? Précisez laquelle : ....

....

....

Avez-vous une expérience dans le domaine de l'analyse de métaux traces ? Précisez laquelle : ....

....

....

Votre laboratoire est-il agréé ou accrédité dans ce domaine ? Précisez : ....

....

....